

反応性大電力パルススパッタリングにおける DLC成膜の放電特性

福江 紘幸・岡野 忠之*・黒岩 雅英*

クルモフ バレリー**・中谷 達行***

岡山理科大学大学院工学研究科修士課程電子工学専攻

*東京電子株式会社

**岡山理科大学工学部電気電子システム学科

***岡山理科大学技術科学研究所先端材料工学部門

(2018年10月30日受付、2018年12月6日受理)

1. 緒言

高齢化社会を迎えた現代において、加齢による欠損歯を補填する方法として、入れ歯、ブリッジ、歯科インプラントがある。その中で、入れ歯は周りの歯で支える必要があり、ブリッジは、周りの歯を削る必要がある。それに加えて、入れ歯とブリッジは10年以上の長期保持が困難であり、交換のたびに患者に負担を強いる。これらのことから、入れ歯とブリッジは、周りの歯を失いやすくなる補填方法である。一方、歯科インプラントは、周りの歯で支えるなどの必要がなく、他の健全な歯を維持することに貢献できる補填方法である。しかし、歯科インプラントは、固定に長期間必要なことや既存表面処理の低耐久性、インプラント歯周炎などの問題がある。そこで、冠動脈ステントへの適応実績があり¹⁾、高硬度や生体適合性などの特徴を持つDLC (Diamond-like Carbon) 膜に注目した。我々は、歯科インプラントへの表面処理として、大電力パルススパッタリング (HiPIMS: High-Power Impulse Magnetron Sputtering) 法を用いたDLC成膜技術の開発に取り組んでいる²⁾。

DLC膜とは、グラファイトの sp^2 結合とダイヤモンドの sp^3 結合、水素であるHが混在するアモルファス炭素膜の総称である。このDLC膜は、本研究で我々が注目している高硬度や生体適合性以外にも、ガスバリア性、低摩擦係数などの様々な特徴を有することから他の産業界からも注目を集めている。例えば、DLC膜のガスバリア性の特徴を生かしたペットボトル内面へのDLCコーティング^{3,4)}や低摩擦係数の特徴を生かした自動車用摺動部品への応用^{5,6)}などが挙げられる。

HiPIMS法は、Duty比が一般に10%以下に設定されており、この短い期間に大電力を投入することにより、高密度なプラズマを生成することができる⁷⁾。このときのプラズマ密度は従来のスパッタリング法である

dcMS (direct current Magnetron Sputtering) 法と比較すると、数桁向上することが報告されている^{8,9)}。また、プラズマ密度の増加はスパッタ粒子のイオン化率の向上を示唆しており¹⁰⁾、dcMS法では困難であった高いエネルギーを持つイオン種の生成をHiPIMS法では効率的に行うことができる。これまでにHiPIMS法を用いたDLC成膜においては、従来のdcMS法よりも高硬度・高密度化に成功した報告^{11,12)}や多重磁極化と組み合わせることにより高硬度・高密度化に成功した報告¹³⁾、反応性ガスとして CH_4 を添加し、PVD (Physical Vapor Deposition) 法とCVD (Chemical Vapor Deposition) 法のハイブリッド化により高速成膜を可能にした報告¹⁴⁾などがある。

一方、HiPIMS法のプラズマプロセスに注目し、放電電流が大きいほど、DLC膜の高硬度化を示唆した報告¹⁵⁾やピーク電力密度の増加による成膜速度が向上した報告¹⁶⁾などがある。これらの報告から放電電流や電力密度などの放電特性からDLC膜の硬度や成膜速度などの膜特性が予測できるため、放電特性を理解し、負印加電圧や CH_4 流量、パルス条件、動作圧力、基板バイアス電圧などの成膜条件の最適化を図ることは重要だと考えられる。

しかしながら、反応性HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性に関する報告は少ない。特に反応性HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性において、高硬度化の知見となる基板バイアス電流に注目した報告や表面平滑性の知見となるアーキング頻度に注目した報告が非常に少ない。

そこで本研究では、まず反応性HiPIMS法を用いたDLC成膜における CH_4 流量の依存性を明らかにすることを目的に負印加電圧および基板バイアス電圧を一定にしたときの放電電流-基板バイアス電流密度波形について評価を行った。次に高硬度化の知見を得ること

を目的に負印加電圧を一定に設定し、基板バイアス電圧を変化させたときの基板バイアス電流密度特性について計測し、評価を行った。最後に表面平滑性の知見を得ることを目的に反応性HiPIMS法のアーキング特性を計測し、評価を行った。

2. 実験方法

図1にHiPIMS成膜装置の概略図を示す。本研究で使用する成膜装置はArとCH₄、TMSを添加することが可能である。ターゲットには3インチの固体原料であるグラファイトを使用し、基板とカソード間の距離を100 mmとした。図2にHiPIMS電源の構成図を示す。本研究で使用するHiPIMS電源は、DC (Direct Current) ユニットの2つを搭載しており、正電圧と負電圧の両方を印加することが可能である。HiPIMS電源は正印加電圧0~200 V、負印加電圧0~-1200 V、周期500~5000 μ s、パルス幅10~4750 μ sまで設定することが可能である。また、基板バイアス用直流電源も搭載しており、0~-1000 Vまで印加することが可能である。到達真空度は 5.0×10^{-4} Pa以下まで排気し、放電時の動作圧力は0.5 Paとした。放電電圧-放電電流波形および基板電圧-基板電流波形の計測には、デジタルオシロスコープ (TELEDYNE LECROY 製Wavesurfer3024) と電圧プローブ (Tektronix 製 P5100A)、電流プローブ (Tektronix 製 TCP300) を用いた。アーキング頻度はデジタルオシロスコープのパス/フェイルテストを用いて測定した。図3にパス/フェイルテストの設定条件を示す。本研究では、ピーク放電電流の2倍を超える異常放電電流波形をマイクロアーキングと定義し、HiPIMS放電

中において1分間(パルス周波数200 Hzのとき、約12000パルス)のマイクロアーキング率を測定した。

3. 実験結果と考察

3-1 放電電流-基板バイアス電流密度波形

図4に異なるCH₄流量下におけるHiPIMS放電電流-基板バイアス電流密度波形を示す。放電条件は、負印加電圧を-780 Vとし、このときのパルス幅を50 μ s、周波数200 Hz (Duty比1%)、負バイアス電圧を-150 Vの一定電圧とし、スパッタガスとしてArを5 sccm固定し、CH₄を2、4、6 sccmの3条件とした。ピーク放電電流およびピーク電力密度は、CH₄: 2 sccmのとき90 Aおよび1038 W/cm²、CH₄: 4 sccmのとき96 Aおよび1136 W/cm²、CH₄: 6 sccmのとき87 Aおよび1044 W/cm²であった。一般にHiPIMS放電はピーク電力密度が500 W/cm²以上といわれており⁷⁾、本研究の放電は3条件ともHiPIMS放電であることが確認できた。また、ピーク基板バイアス電流密度を比較すると、CH₄: 2 sccmのとき49 mA/cm²、CH₄: 4 sccmのとき63 mA/cm²、CH₄: 6 sccmのとき66 mA/cm²であった。CH₄の流量を多くすることで、ピーク基板バイアス電流密度の増加が確認された。一方、Arのみを導入したHiPIMS法では、ピーク基板バイアス電流密度が大きいほど、成膜時のDLC膜の高密度化および高硬度化が図れることが報告されており¹²⁾、基板バイアス電流密度の増加によりDLC成膜時の高硬度化および高密度化が期待できる。

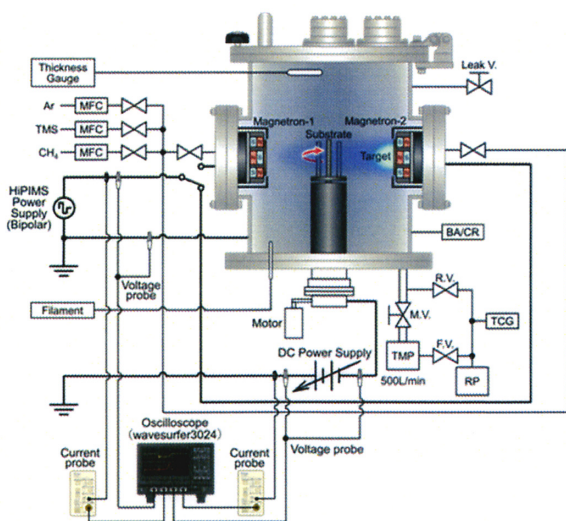


図1 HiPIMS成膜装置の概略図

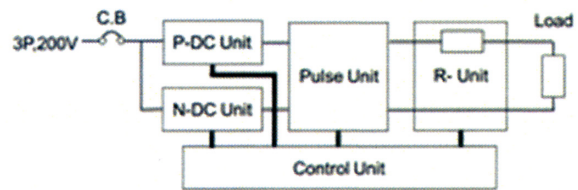


図2 HiPIMS電源の構成図

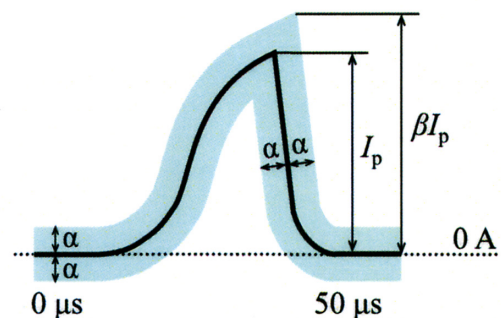


図3 パスフェイルテストの設定条件

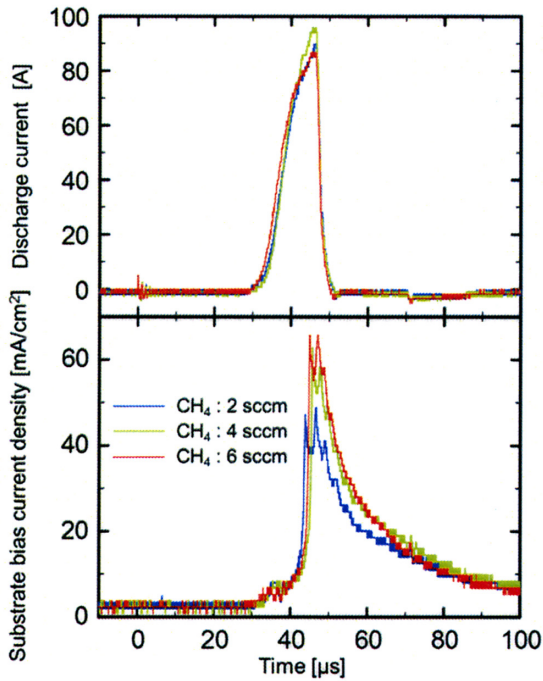


図4 放電電流-基板バイアス電流密度波形

3-2 基板バイアス電流密度特性

図5に基板バイアス電圧とピーク基板バイアス電流密度の関係を示す。放電条件は、負印加電圧を-780 Vとし、このときのパルス幅を50 μs、周波数200 Hz (Duty比1%)、基板バイアス電圧を0~-150 Vと変動させ、スパッタガスとしてArを5 sccm固定し、CH₄を2、4、6 sccmの3条件とした。ピーク基板バイアス電流密度を比較すると、CH₄: 2 sccmのとき55 mA/cm² (基板バイアス電圧: -120 V)、CH₄: 4 sccmのとき67 mA/cm² (基板バイアス電圧: -130 V)、CH₄: 6 sccmのとき82 mA/cm²

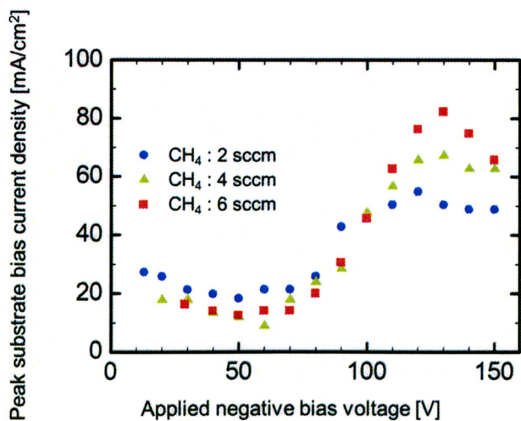


図5 基板バイアス電圧とピーク基板電流密度の関係

(基板バイアス電圧: -130 V)であった。ピーク基板バイアス電流密度は、CH₄流量の増加によって多くなることがわかった。また、基板バイアス電圧によって、ピーク基板バイアス電流密度に最適値が存在することがわかった。本研究ではCH₄流量の増加によりピーク基板バイアス電流密度の増加が確認されたことから、CH₄流量の増加によりDLC膜の高硬度化が期待される。しかし、Ar/CH₄混合ガスによるHiPIMS法を用いたDLC成膜においては、CH₄流量比の増加により成膜速度の増加とDLC膜の硬度低下が報告されており¹⁴⁾、DLC膜の高速成膜および高硬度化の両方を達成するためには、Ar/CH₄混合ガス比の更なる最適化が課題である。

3-3 反応性HiPIMS法のアーク特性

図6に反応性HiPIMS法のマイクロアーク特性を示す。放電条件は、ガス流量に関わらず、ピーク放電電流120±5 Aが観測されるように負印加電圧を調整し、このときのパルス幅を50 μs、周波数200 Hz (Duty比1%)、基板バイアス電圧の電源をOFFとした。また、スパッタガスとしてArを5 sccm固定し、CH₄を0、2、4、6 sccmの4条件とした。図6からスパッタガスとしてArのみを導入した条件で最もマイクロアークが発生していることがわかる。一方、反応性HiPIMS放電である、CH₄を導入した全ての条件において、マイクロアーク率がArのみと比較して低減されていることがわかる。反応性HiPIMS法を用いたDLC成膜においてCH₄流量の増加に伴い、DLC膜の低硬度化という報告がある¹⁴⁾。また、PBII (Plasma-Based Ion Implantation) 法を用いたDLC成膜において低硬度DLC膜は電気抵抗率が低い傾向があるという報告もある¹⁷⁾。さらに、ターゲット上の電荷は電気抵抗率に比例するという報告もある¹⁸⁾。以上のことから、電気抵抗率の減少によりターゲット上に蓄積される電荷が減少し、アークが減少した

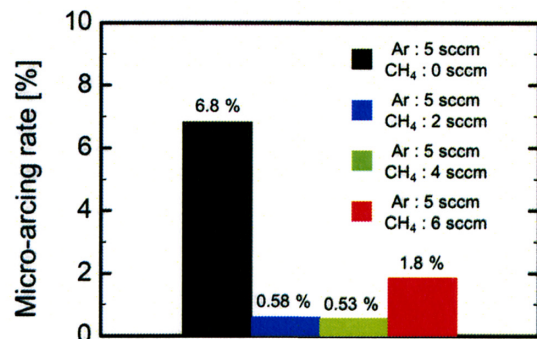


図6 反応性HiPIMS法のマイクロアーク特性

と推察される。一方、陰極真空アーク法を用いたDLC成膜において、CH₄ガス添加により、ドロップレットの低減という報告がある¹⁹⁾。このことから、CH₄ガスの添加によりアーキングの低減が推察される。以上より、反応性HiPIMS法は、マイクロアーキング率が低減することから、ArのみのHiPIMS法よりも表面平滑性の優れたDLC膜の成膜が期待される。

4. 結言

本研究では、反応性HiPIMS法を用いたDLC膜形成時の放電特性として、放電電流-基板バイアス電流密度波形、基板バイアス電流密度特性、反応性HiPIMS法のマイクロアーキング特性について評価した。その結果、以下の知見を得た。

1. CH₄流量の増加に伴い、ピーク基板バイアス電流密度の増加が確認された。
2. 基板バイアス電圧が高いほど、ピーク基板バイアス電流密度が大きくなるのではなく、最適な基板バイアス電圧が存在することがわかった。
3. 反応性HiPIMS法を用いたDLC膜の形成は、ArのみのHiPIMS法と比較して、アーキングが起きにくいことが確認できた。

参考文献

- 1) T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura, S. Yamashita, "Application of diamond-like-carbon coating to a coronary artery drug-eluting stent," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 20, No. 2, pp.221-228 (2007)
- 2) 福江紘幸, 中谷達行, 岡野忠之, 黒谷雅英 : 大電力パルススパッタリング法を用いたDLC成膜におけるパルス放電条件の最適化, 岡山理科大学技術科学研究所年報, No. 36, pp. 1-9, (2018)
- 3) キリンビール, サムコインターナショナル研究所 : 特許2784412号
- 4) 鹿毛剛 : ポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルへのダイヤモンド状炭素 (DLC) 薄膜の開発, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. 58, No. 9, pp. 330-333, (2015)
- 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) H. Tachikawa, "Tribological Issue in Automobile Industry and DLC Coating," *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 59, No. 7, pp. 437-442 (2008) (In Japanese)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) J. Hopwood, "Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects," *Physics of Plasmas*, Vol. 5, No. 5, pp. 1624-1631 (1998)
- 11) 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)
- 12) 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, No. 15, pp.1212-1222 (2014)
- 13) 縄雅典生, 伊藤幸一, 井鷲洋介, 吉田善明, 岡本圭司, 中谷達行 : 大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた炭素系薄膜の特性, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. 60, No. 9, pp. 341-345 (2017)
- 14) T. Kimura, R. Nisimura, "Formation of hydrogenated diamond-like carbon films by reactive Ar/CH₄ high-power impulse magnetron sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 9, 090301 (2014)
- 15) 木村高志 : 高出力パルスマグネトロンスパッタリングによるカーボンイオンの高密度生成, 応用物理学会, 第74回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, p.93 (2013)
- 16) J. H. Boo, M. J. Jung, H. K. Park, K. H. Nam, J. G. Han, "High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 188, pp.721-727 (2004)
- 17) S. Miyagawa, S. Nakao, J. Choi, M. Ikeyama, Y. Miyagawa "Electrically conductive diamond-like carbon coatings prepared by plasma-based ion implantation with bipolar pulses," *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 16, No. 1, pp.33-38 (2006)
- 18) 川畑貴裕, 稲生俊雄 : アーキングに対するスパッタターゲット中の微小酸化物の影響 (酸化物依存性とアーキングのモデル化) , *TOSOH Research & Technology Review*, Vol. 50, pp. 15-22, (2006)
- 19) 中谷達行, 國次真輔 : CA法によるta-C:H薄膜のCH₄流量比依存性, 岡山理科大学技術科学研究所年報, No. 33, pp.1-5, (2015)

Discharge Characteristics of DLC Films Formation using Reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering

Hiroyuki Fukue, Tadayuki Okano*, Masahide Kuroiwa*,

Valeri Kroumov** and Tatsuyuki Nakatani***

Graduate School of Engineering, Okayama University of Science,

** Tokyo Electronics Co., Ltd.,*

***Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering,*

**** Research Institute of Technology, Okayama University of Science,*

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

(Received October 30, 2018; accepted December 6, 2018)

Diamond-like carbon (DLC) films have properties such as low friction coefficient, high hardness, biocompatibility and high durability. Physical vapor deposition (PVD) method of thin films deposition is used industrially for DLC films formation by sputtering. We are studying the DLC films formation using high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) method. There are some reports on discharge characteristics of DLC films formation using reactive HiPIMS method, but there are very few results about influence of the arc discharge occurring during HiPIMS on the surface smoothness. The purpose of this study is to clarify the dependence of CH₄ flow rate on DLC films formation using reactive HiPIMS method by measuring the discharge characteristics during the process. It is proved experimentally in this paper that the peak substrate bias current density increases with the increase of CH₄ flow rate. Besides that, we also investigated the arc phenomenon of the reactive HiPIMS method and show that the micro-arc rate is much smaller than in the conventional (Ar only) HiPIMS method. We conclude that the reactive HiPIMS method can form DLC films having excellent surface smoothness.

Keywords: HiPIMS; reactive HiPIMS; DLC; sputtering; discharge characteristics.

