

バイポーラHiPIMS法を用いたDLC成膜における プラズマの時空間分解発光分光診断

福江紘幸^{*}・小山裕雅^{**}・岡野忠之^{***}

黒岩雅英^{***}・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

^{**}岡山理科大学工学部電気電子システム学科 (現:三井E&Sシステム技研株式会社)

^{***}東京電子株式会社

^{****}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

(2020年10月28日受付、2020年12月11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場を補填する方法として入れ歯、ブリッジ、インプラントがある。その中でもインプラントは単体で骨に埋め込むため、残存歯の維持に貢献することから注目を集めている。しかし、歯科インプラントにはオッセオインテグレーションの喪失やインプラント部の素材に起因する金属アレルギーなどの問題がある。この問題の解決策としてインプラント部にハイドロキシアパタイトコーティングを施した材料が開発され、臨床的に使用されているが、チタンインプラントと比較して剥離しやすく炎症進行速度が速いなどの問題点が指摘されている。そこで、冠動脈ステントへの適応実績があり¹⁾、生体適合性の高いDiamond-Like Carbon (DLC) コーティングが注目されている。本研究グループでは、歯科インプラント用の成膜法としてHigh-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) 法を用いたDLC成膜技術の開発に取り組んでいる。

DLC膜は、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、両方の性質を併せ持つアモルファスな炭素膜である。また、水素を含むDLC膜も存在し、水素含有による、生体適合性の向上が報告されている²⁾。この他にも高硬度や耐摩耗性などの特性が挙げられる。本研究で注目している医療分野以外にも自動車産業分野や金型形成分野での応用が報告されており、大きな注目を集めている³⁾⁻⁵⁾。

HiPIMS法は、Duty比10%以下の短時間に高電力を瞬間的にターゲットに投入することで 0.5 kW/cm^2 以上の高いピーク電力密度を得ることが可能である。これにより、従来の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⁶⁾⁻⁸⁾。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る。その結果、HiPIMS法は従来のdcMS法と比較して高密度なDLC膜の実現が可能となる⁹⁾。

非対称バイポーラパルスdirect current (dc) 電源を用いたDLC成膜は、従来のdcMS法と比較して成膜速度の向上やアーキングの低減などスパッタリングプロセスの改善が可能であるとの報告がある¹⁰⁾。また、HiPIMS法のパルスに正電圧を加えたバイポーラHiPIMS法においても、アーキングの低減が報告されており、バイポーラ化の有効性が確認されている¹¹⁾。

発光分光法は、発光種の同定、電子温度や電子密度などのプラズマパラメータの推定などプラズマ診断が可能である¹²⁾。これらのプラズマ特性は、材料の特性と関連する可能性があることから、非常に有用な技術である。しかし、バイポーラHiPIMS法を用いたDLC成膜時のプラズマにおける発光特性は明らかになっていない。

そこで本研究では、バイポーラHiPIMS法を用いたDLC成膜時のプラズマの発光特性を明らかにすることを目的に、発光スペクトルの負印加電圧依存性について評価を行った。次に、バイポーラHiPIMSパルスの印加による発光強度の時間変化を明らかにすることを目的に、発光スペクトルの時間分解計測を行った。最後に、ターゲット近傍におけるプラズマパラメータの傾向を明らかにすることを目的としてターゲット近傍における発光スペクトルの空間分解計測を行った。

2. 実験方法

2-1 成膜装置

図1に成膜装置の概略図を示す。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た。基板とカソード間の距離は100 mmとした。到達真空度は 5.0×10^{-4} 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とした。

図2にバイポーラパルス波形を示す。HiPIMS電源は、正電圧0~200 V, 負電圧0~-1200 V, 周期500~5000 μ s, パルス幅10~4750 μ sの範囲で設定が可能である。本実験では、負印加電圧パルス幅 ($T_{n\text{on}}$) を50 μ s, 休止期間 ($T_{n\text{off}}$) を10 μ s設けて、正印加電圧パルス幅 ($T_{p\text{on}}$) を50 μ sとした。正印加電圧は50 V一定とし、負印加電圧を-800 V~-1000 Vの間で変化させた。

放電電流および放電電圧の測定は、電流プローブ (Tektronix製TCP300) および電圧プローブ (Tektronix製P5100A) を用いてデジタルオシロスコープ (Teledyne LeCroy製wavesufer3024) により測定を行った。

2-2 分光測定

発光スペクトルの測定には、分光器 (Princeton Instruments製SpectraPro2500i), CCDカメラ (Princeton

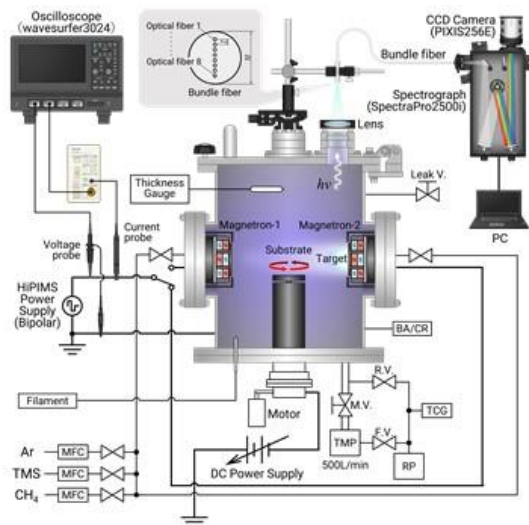


図1 成膜装置概略図

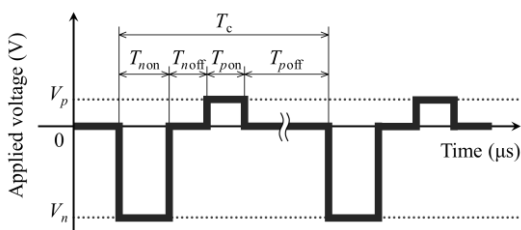


図2 バイポーラパルス波形

Instruments製PIXIS256E) を用いた。チャンバ上部に設置された観測窓に集光レンズを介してバンドルファイバを取り付け、プラズマの発光を受光した。露光時間は10 msとし、20回測定の平均値を発光スペクトルとした。

時間分解発光分光測定にはICCDカメラ (Princeton Instruments製PIMAX4) を用いた。PIMAX4には高速電子シャッターが搭載されており、時間分解測定が可能である。デジタルオシロスコープより出力されるトリガをICCDカメラに入力することで同期を行った。露光時間は5 μ sとし、10回の平均値を発光スペクトルとした。

本研究で用いたバンドルファイバは8本の光ファイバが内蔵されており、ファイバの先端は1 mm間隔で直線的に配置されている。このバンドルファイバを用いて8点のスペクトルを同時に測定可能である。本実験ではバンドルファイバにおける光ファイバ列をターゲットに対して垂直に設置し、ターゲット垂直方向における発光スペクトルを測定した。また、これを水平方向に移動させることでターゲットに対して水平における発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの空間分解測定を行った。

3. 実験結果および考察

3-1 バイポーラHiPIMSの放電特性

図3に、バイポーラHiPIMSにおける発光スペクトル測定時の放電電圧-放電電流波形を示す。負印加電圧の増加に伴う放電電流の増加が確認された。

図4に負印加電圧の増加に伴うターゲット近傍における発光の変化と負印加電圧およびピーク電力密度を示す。ここで、ピーク電力密度は、放電電圧と放電電流の積の最大値を単位面積あたりに換算した値である。負印加電圧の増加に伴い、発光領域の拡大が確認された。また、ピーク電力密度は増加傾向にある。HiPIMS法は、一般的にピーク電力密度 0.5 kW/cm^2 以上と定義されている⁶⁾。本研究においては負印加電圧-840 Vにお

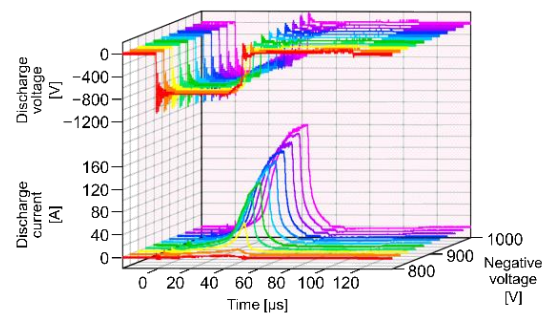


図3 バイポーラHiPIMSの放電電圧-放電電流波形



図4 バイポーラHiPIMSプラズマ

いてピーク電力密度0.82 kW/cm²を記録していることから、ピーク電力密度0.5 kW/cm²を超えるHiPIMS放電が確認された。

3-2 バイポーラHiPIMS法におけるプラズマの負印加電圧依存性

図5にバイポーラHiPIMS法における発光スペクトルの負印加電圧依存性を示す。負印加電圧は-800 V～-1000 Vまで変化させて実験を行った。発光スペクトルの同定を行うと^{13)–15)}、700～900 nm周辺ではアルゴン原子に起因する線スペクトルが中心に観測された。また、300～500 nm周辺ではアルゴンイオンに起因する線スペクトルが中心に観測されるなど、スパッタガスであるアルゴンの発光が中心に観測された。この他にも、ターゲットであるカーボンの原子やイオンに起因する発光も確認された。発光スペクトルの強度に注目すると、300～500 nm周辺で支配的な発光スペクトルが確認された。チタンターゲットを用いたHiPIMSにおける発光スペクトルでも同様に、300～500 nmに支配的な発光が報告されている¹⁶⁾。この範囲で見られる発光スペクトルはアルゴンイオンに起因することから、バイポーラHiPIMS法により得られた発光スペクトルの支配的な発光はアルゴンイオンに起因するものと考えられる。

バイポーラHiPIMS法のプラズマにおいてアルゴンイオンに起因する支配的な発光スペクトルが観測された。一方で、カーボンに起因する線スペクトルはわずかにしか確認されなかった。文献によるとHiPIMS法を用いた成膜時のプラズマにおけるカーボン原子およびカーボンイオンの割合は5%以下であるとの報告がある¹⁸⁾。また、HiPIMS放電においてはアルゴンイオンが支配的なイオン化種であるとの報告もある⁹⁾。これらのことから、バイポーラHiPIMS法におけるプラズマはアルゴンイオンが中心であると考えられる。

バイポーラHiPIMS法のプラズマにおいても負印加電圧の増加に伴う発光スペクトルの変化に注目すると、700～900 nmにおいては負印加電圧-800 Vで発光スペクトルが観測され、負印加電圧の増加に伴い発光強度は強くなっている。一方、300～900 nmにおいては、負印加電圧-840 Vにおいて発光スペクトルが観測された。さらに負印加電圧を増加させると、発光強度は増加した。負印加電圧-840 Vにおけるピーク電力密度は0.82 kW/cm²でHiPIMS放電である。これらのことから、HiPIMS法によるアルゴン原子やカーボン原子のイオン化が期待される。また、負印加電圧の増加に伴い発光強度が増加していることから、負印加電圧の増加による放電電流、ピーク電力密度の増加によりアルゴンおよびカーボンイオンの増加が期待される。このことから、

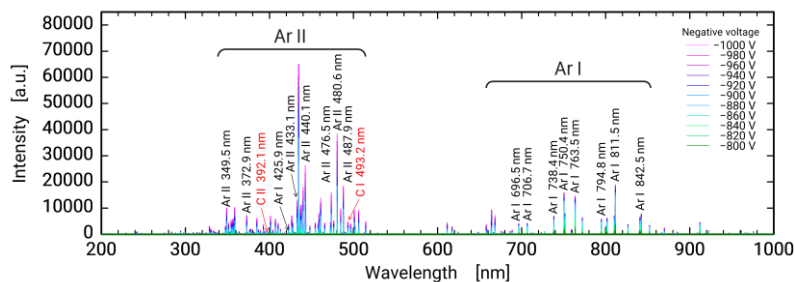


図5 バイポーラHiPIMSの発光スペクトルの負印加電圧依存性

負印加電圧の増加に伴うイオン化率の向上が示唆される。

図6に従来のHiPIMS法およびバイポーラHiPIMS法における発光強度を示す。バイポーラHiPIMS法における発光強度を従来のHiPIMS法における発光強度と比較すると、バイポーラHiPIMS法における発光強度が強い傾向にある。これは、正電圧の印加によりターゲット表面の電荷が除去されたことで、イオン化が増加したと考えられる。このことから、バイポーラHiPIMS法においてアルゴンおよびカーボンイオンの増加が示唆される。

3-3 バイポーラHiPIMS法におけるプラズマの時間分解発光特性

図7にバイポーラHiPIMS法の放電電流、電圧波形を示す。放電電圧の増加に伴い放電電流は増加し、40 μs 付近でピークに達して減少した。

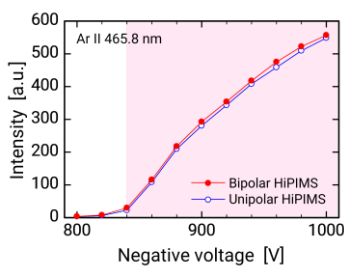
図8に各波長における発光強度の時間変化を示す。負印加電圧-850 Vにおける発光強度の変化に注目すると、

(a) アルゴン原子に起因する750.4 nmにおいては、負電圧を印加した0 μs から時間の経過とともに増加し、30 μs でピークに達した。これは、負電圧の印加による放電電流の増加によりアルゴン原子の励起が増加した一方、イオン化エネルギーには達していないと推察さ

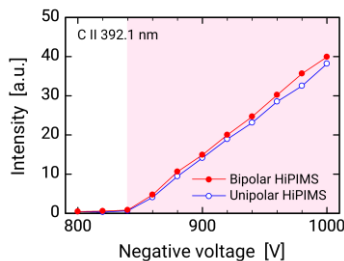
れる。30 μs 以降、放電電流は増加しているにもかかわらず時間の経過とともに発光強度は減少傾向を示した。これは、放電電流の増加に伴うピーク電力密度の増加により、アルゴン原子が励起からイオン化に移行したと考えられる。負印加電圧を-900 Vに増加させると発光強度は20 μs でピークに達し、その後減少した。このことから、負印加電圧の増加に伴う電力密度の増加により負印加電圧-850 Vと比較して励起からイオン化に移行する時間が早まったと考えられる。

(b) アルゴンイオンに起因する488.1 nmにおいては、15 μs から時間の経過とともに増加し、40 μs 付近でピークに達した。これは、放電電流の増加によるピーク電流密度の増加に伴い、イオン化が増加したと考えられる。40 μs 以降は時間の経過とともに減少傾向を示した。これは、放電電流の減少によるものと考えられる。これらのことから、放電電流の増加に伴うアルゴン原子のイオン化が示唆された。負印加電圧を-900 Vに増加させると発光強度は35 μs でピークに達し、その後減少した。これは、負印加電圧の増加に伴う放電電流の増加により負印加電圧-850 Vと比較して早い時間でイオン化が発生していると考えられる。また、発光強度も強いことから、より多くの原子がイオン化されていると考えられる。

(c) カーボンイオンに起因する392.1 nmにおいては、15 μs から時間の経過とともに増加し、40 μs 付近でピークに達した。これは、放電電流の増加によるピーク電流密度の増加に伴い、イオン化が増加したと考えられる。40 μs 以降は時間の経過とともに減少傾向を示した。これは、放電電流の減少によるものと考えられる。これらのことから、放電電流の増加に伴うカーボン原子のイオン化が示唆された。負印加電圧を-900 Vに増加させると発光強度は35 μs でピークに達し、その後減少した。これは、負印加電圧の増加に伴う放電電流の増加により負印加電圧-850 Vと比較して早い時間でイオ



(a) Ar II 465.8 nm



(b) C II 392.1 nm

図6 バイポーラHiPIMS法とユニポーラHiPIMS法の発光強度

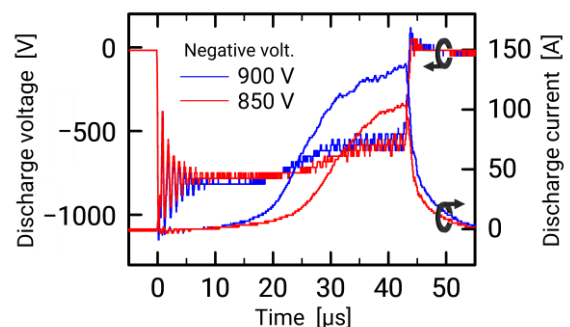
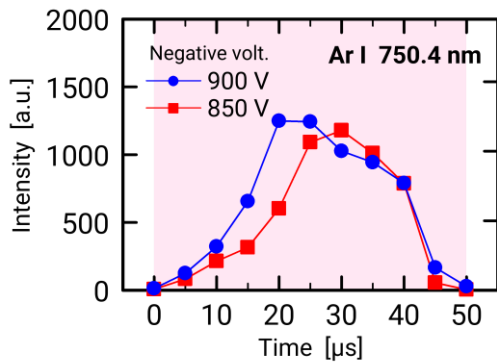


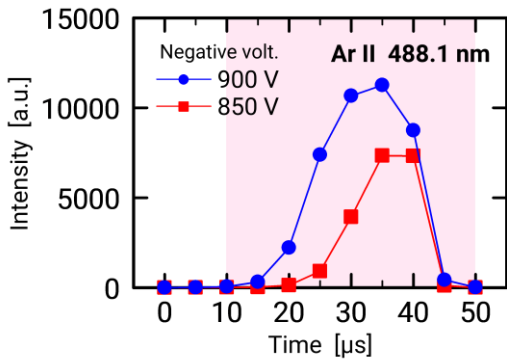
図7 バイポーラHiPIMS放電電圧-放電電流波形

ン化が発生していると考えられる。また、発光強度も強いことから、より多くの原子がイオン化されていると考えられる。

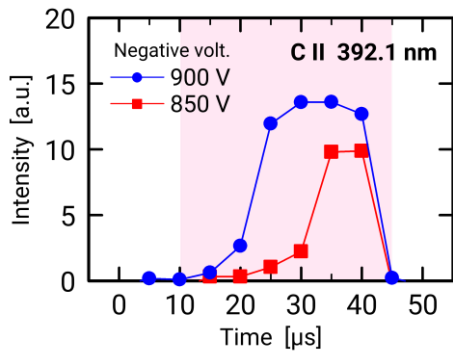
これらのことから、放電電流の増加に伴うアルゴンおよびカーボン原子のイオン化が期待される。また、負印加電圧の増加に伴う放電電流の増加による原子のイオン化が示唆された。イオン化の増加に伴い平滑な



(a) Ar I 750.4 nm



(b) Ar II 488.1 nm



(c) C II 392.1 nm

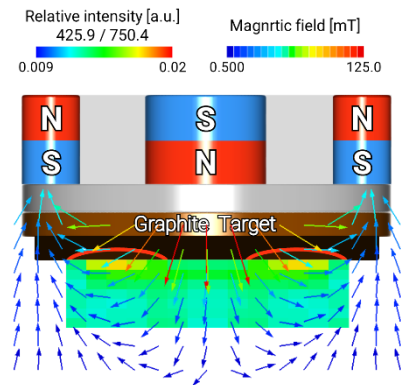
図8 発光強度の時間変化

膜の実現が示唆される。

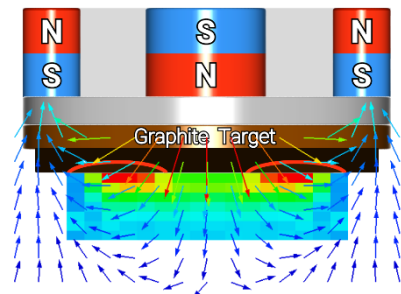
3-4 バイポーラHiPIMS法におけるプラズマの空間分布推定

Ar原子に起因する発光の強度比 $I_{Ar\ 425.9\ nm} / I_{Ar\ 750.4\ nm}$ は電子温度の変化と相関があるとの報告があることから^{18), 19)}, 発光強度比より電子温度の傾向推定が可能である。本研究では、ターゲット近傍において発光スペクトルの空間分解測定を行った。

図9にターゲット近傍における発光強度比 $I_{Ar\ 425.9\ nm} / I_{Ar\ 750.4\ nm}$ の空間分布を負印加電圧ごとに示す。発光強度比はターゲット近傍において高い傾向を示した。特に、平行磁場により集中的にスパッタされるエロージョン部においてはターゲット近傍と比較して発光強度比が高い傾向にある。このことから、電子温度はターゲット近傍で高く、エロージョン付近では特に高いと考えられる。これは、ターゲット表面の磁場トンネル内の電子によるものと推察される²⁰⁾。負印加電圧の上昇に伴う発光強度比の変化に注目すると、周囲とターゲット近傍の差が顕著に表れ、エロージョン付近で増



(a) -850 V



(b) -900 V

図9 発光強度比: $I_{Ar\ 425.9\ nm} / I_{Ar\ 750.4\ nm}$ の空間分布

加傾向がみられた。このことから、ターゲット表面の電子の電子温度は、負印加電圧の上昇に伴い増加していると考えられる。これは、負印加電圧の上昇に伴うターゲット垂直方向の電場の増加により磁場トンネル内の電子温度が増加したものと推察される²¹⁾。

本研究により、バイポーラHiPIMSのプラズマにおいてターゲット近傍での電子温度傾向の分布が明らかとなった。負印加電圧の上昇に伴う電子温度の増加により、アルゴンおよびカーボン原子のイオン化促進が期待される。

4. 結言

本研究ではバイポーラHiPIMSのプラズマにおける発光特性について報告した。その結果、以下の4つの結果を得た。

- (1) バイポーラHiPIMS法においてピーク電力密度0.5 kW/cm²を超えるHiPIMS放電が確認された。
- (2) 従来のHiPIMS法と比較してバイポーラHiPIMS法の発光強度が高いことからHiPIMS法におけるイオン化率の向上が期待される。
- (3) 負印加電圧の増加に伴う放電電流の増加によるアルゴンおよびカーボン原子のイオン化が示唆された。
- (4) 発光強度比よりターゲット近傍において高い電子温度が示唆された。これによりイオン化率の向上が期待される。

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) Y. Mine, T. Nakatani, K. Okamoto, S. Hara, K. Takagi, H. Nikawa, "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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) M. R. Roy, C. Corbella, J. G. Céspedes, M. C. Polo, E. Pascual, J. L. Andújar, E. Bertran, "Diamond like carbon films deposited from graphite target by asymmetric bipolar pulsed-DC magnetron sputtering," *Diamond and related materials*, Vol. 16, No. 4-7, pp.1286-1290 (2007)
- 11) H. Fukue, T. Nakatani, T. Okano, M. Kuroiwa, "Micro-arcing rate of DLC films using bipolar HiPIMS method," 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials 11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2018/IC-PLANTS2018), 05P06, March 4-8, Nagoya, Japan (2018)
- 12) 後藤基志，村上泉，藤本孝：原子スペクトルと原子構造原子子スペクトルと原子構造，*プラズマ・核融合学会誌*，Vol. 79, No. 12 pp. 1287-1296 (2003)
- 13) Atomic Spectra Database, ver. 5.6, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- 14) T. Kimura, R. Nishimura, "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) T. Kimura, R. Nishimura, "Formation of amorphous carbon nitride films by reactive Ar/N₂ high-power impulse magnetron sputtering," *Japanese journal of applied physics*, Vol. 54, No. 1S, (2015), 01AD06.
- 16) K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig, "FILMS BY

- HIGH POWER PULSED MAGNETRON SPUTTERING FROM A COMPOUND TiO,” *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol. 15, pp. 44-48 (2007)
- 17) 行村建, 太田貴之, 上坂裕之 : ハイパワーインパルス技術によるsp³リッチカーボン膜合成, *電気学会誌*, Vol. 135, No. 3, pp. 154-156 (2015)
- 18) J. B. Boffard, C. C. Lin, C. A. DeJoseph Jr, “Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 37, No.12, R143 (2004)
- 19) A. M. Daltrini, S. A. Moshkalev, L. Swart, P. B. Verdonck, “Plasma parameters obtained with planar probe and optical emission spectroscopy,” *Journal Integrated Circuits and Systems*, Vol. 2, No. 2, pp. 67-73 (2007)
- 20) D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, U. Helmersson, “Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering,” *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 17, No. 3, 035021 (2008)
- 21) H. J. de Blank, “Laboratory experiments and devices to study plasma surface interaction,” *Fusion Science and Technology*, Vol. 61, No. 2T, pp. 266-272 (2012)

Time and spatial distribution of plasma emission in diamond-like carbon (DLC) films formed using bipolar HiPIMS discharge

Hiroyuki Fukue*, Yuga Koyama**, Tadayuki Okano***,

Masahide Kuroiwa***, 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*

***Faculty of Engineering, Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan
(Currently, Mitsui E&S Systems Research inc.)*

****Tokyo Electronics Co., Ltd.,
2-22-7, Honcho, Kokubunji-shi, Tokyo, 185-0012, 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*

(Received October 28, 2020; accepted December 11, 2020)

Diamond-like carbon (DLC) films have many properties such as high hardness, low friction coefficient and biocompatibility. This DLC films form by sputtering method. We are studying the DLC films formation using high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) method, which is one of the sputtering methods. The HiPIMS method can form a higher density DLC films than the conventional direct current magnetron sputtering (dcMS) method. However, there are few reports related to characterization of the plasma used in DLC films formation using HiPIMS method. The purpose of this study is to clarify time and spatial distribution of plasma during DLC deposition using bipolar HiPIMS method measured by optical emission spectroscopy (OES) method. It is proved experimentally in this paper that the optical emission intensity increases with the bipolar HiPIMS method than unipolar HiPIMS method. Besides that, we also investigated the spatial distribution of plasma during DLC deposition using bipolar HiPIMS method measured by OES method and show that the electron temperature is high near the target and particularly near the erosion area. We conclude that the electron temperature increased due to the high voltage of the cathode voltage.

Keywords: HiPIMS; bipolar HiPIMS; DLC; OES; plasma diagnosis.