

# 高周波-大電力パルススパッタリング法を用いた DLC成膜における波尾長と膜特性の関係

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

2022年12月27日受理

## 1. 緒言

ダイヤモンド状炭素 (Diamond-Like Carbon ; 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 $sp^3$ 結合を併せ持つアモルファスカーボン膜の総称である. このDLC膜は, 高密度や低摩擦係数, 生体親和性などの特徴を持つことから, 切削工具や自動車摺動部品, 医療デバイスへの表面処理として応用されている<sup>1~6</sup>. DLC膜の成膜方法として, 化学気相堆積法<sup>7~10</sup> や真空アーク法<sup>11~14</sup>, スパッタリング法<sup>15~18</sup> などが挙げられるが, その中でも大面積への成膜に適したスパッタリング法は工業的に優れている. 従来のスパッタリング法である直流マグネトロンスパッタリング (direct current Magnetron Sputtering ; dcMS) 法で成膜したDLC膜は, 真空アーク法で成膜したDLC膜と比較して低密度という問題を抱えていた. そこでスパッタリング法でのイオン化率を向上させ, 高密度DLC膜の成膜を狙うことができる方法として大電力パルススパッタリング (High-Power Impulse Magnetron Sputtering ; HiPIMS) 法が挙げられる<sup>19</sup>.

HiPIMS法は, Duty比が10%以下の短いパルスに高電圧をターゲットに印加する成膜方法で, そのピーク電力密度は $0.5 \text{ kW/cm}^2$ を超える大電力である<sup>20</sup>. この大電力を生かして, HiPIMS法を用いたDLC成膜では, dcMS法と比較して高密度のDLC膜が報告された<sup>19</sup>.

しかしながら, HiPIMS法を用いた成膜は, dcMS法と比較して成膜速度が低いという課題がある<sup>21</sup>. また, カーボンターゲットのスパッタリングプロセスは, ドロップレットの付着による表面粗さの増加などの膜質の低下が懸念される<sup>22</sup>. ドロップレットは, 成膜中のアーキングが関与しており, HiPIMS法の成膜中において, アーキングはピーク放電電流に依存すると指

摘されている<sup>22~24</sup>. ピーク放電電流を増加させ,  $sp^3$ 炭素結合比や硬度を増加させることは, ドロップレットが付着し, 表面粗さの増加や膜の欠陥につながる可能性がある<sup>22</sup>.

本研究グループでは, HiPIMS法のさらなる膜質の向上を目的に新たなHiPIMS法として高周波 (High Frequency ; HF) -HiPIMS電源を開発した<sup>25</sup>. 従来のユニポーラ (UP) -HiPIMS法が単パルスのみであることに対して, HF-HiPIMS法は, 予備放電パルス, 主放電パルスおよびHFパルスから構成される. 本研究ではこのHF-HiPIMS法を用いたDLC膜の膜特性を明らかにすることを目的とする. 本報告では, HiPIMS法の新たな評価パラメータとして, ピーク値の50%まで減衰する時間である波尾長を取り入れ, 波尾長を用いて膜特性と放電プラズマを評価したので報告する.

## 2. 実験方法

図1に実験装置の概略図を示す. ターゲットには, 直径3インチ, 厚さ5 mmのグラファイトを用い, 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 (Ar) ガスを5 sccm導入し, 放電時の動作圧力を0.5 Pa, 基板にシリコンウエハーを置き, 基板を5 rpmで回転させ, 2時間成膜した.

図2にHF-HiPIMS法とUP-HiPIMS法の印加電圧のパルス波形を示す. HF-HiPIMS法では, T1の予備放電パルスで電流が流れ始めるが, T2の休止区間によって流れ始めた電流が下がる. そして電流が下がりきらないようにT2を設定し, T3の主放電パルスを印加することで電流が一気に流れ始める. このことからHF-HiPIMS法ではUP-HiPIMS法と比較して放電の立ち上

がりを早めることができる。また、HF-HiPIMS法のT4のHFパルスは、T3の主放電パルス後のアフターグローを引き延ばすことで成膜速度の向上と激しい高電圧パルスの印加により主放電パルス後の電子の除去によるアーキングの低減を狙っている。本実験のHF-HiPIMS法のパルス条件として、 $T1=20\ \mu\text{s}$ 、 $T2=5\ \mu\text{s}$ 、 $T3=50\ \mu\text{s}$ 、 $T4=36\ \mu\text{s}$ 、 $T5=T6=3\ \mu\text{s}$ とし、UP-HiPIMS法は $T3=50\ \mu\text{s}$ 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、カソード電圧を $-780\ \text{V}$ から $-870\ \text{V}$ 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

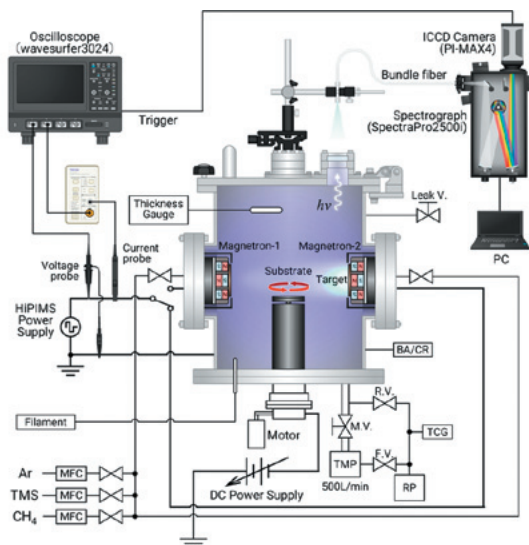


図1 実験装置の概略図

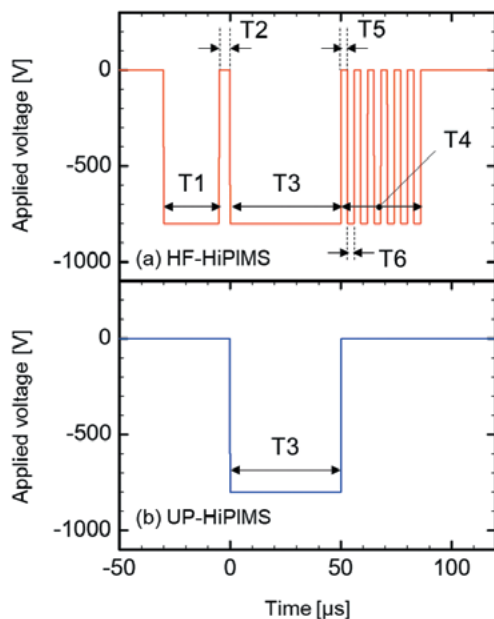


図2 印加電圧のパルス波形

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膜の膜密度は、全自動多目的X線回折装置 (リガク製SmartLab) を用い、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面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。このときの反射率は $0^\circ$ から $3^\circ$ の範囲を $0.004^\circ$ のステップ、スキャン速度 $0.2^\circ/\text{min}$ で測定した。表面粗さの測定は、走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所製, SPM-9700) を用いた。すべての画像のスキャンサイズは $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ とした。表面粗さ解析は、SPM-9700解析ソフトウェア (島津製作所, SPM-9700 analysis) を用いた。放電プラズマの評価には、ICCDカメラ (Princeton Instruments製, PI-MAX 4) を接続した発光分光装置 (Princeton Instruments製, SpectraPro-2500i) を用い、放電プラズマの時間分解測定は $5\ \mu\text{s}$ 毎に5回平均で測定した。

### 3. 実験結果および考察

HiPIMS法を用いた各種薄膜の評価パラメータのうち、放電特性として主に負印加電圧やピーク放電電流、ピーク電力密度が用いられてきた。しかしながら、ピーク放電電流が大きいとき、膜特性との相関がなくなる例が報告されており<sup>26, 27)</sup>、これまでの放電特性の評価パラメータでは膜特性を正しく評価できていない可能性がある。そこで本研究では、HiPIMS放電がインパルス放電であることに着目し、雷インパルス電圧波形の「波尾長」の定義<sup>28, 29)</sup>を放電電流に適用し、その波尾長を評価パラメータとした。図3に波尾長の定義を放電電流に適用した放電電流波形を示す。図3の点Pは波形の最大値で波高点と呼ばれる。点Pより前の部分が波頭、後ろの部分が波尾と呼ばれる。点Aと点Bはそれぞれ波頭における点Pの30%波高点と90%波高点であり、これらの点を結ぶ直線と時間軸との交点

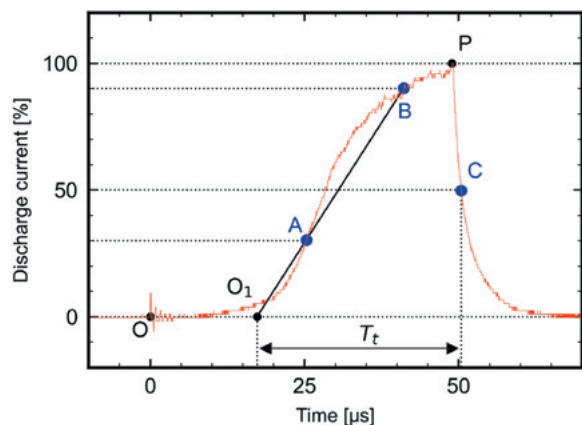


図3 波尾長の定義を放電電流に適用した放電電流波形

が点 $O_1$ で規約原点と呼ばれる。点Cは波尾における50%波高点であり、点 $O_1$ と点Cの間の時間が波尾長( $T_t$ )である。

図4に波尾長と膜密度の関係を示す。HF-HiPIMS法およびUP-HiPIMS法のいずれも波尾長は膜密度に対して負の相関を示しており、波尾長によって膜密度の制御が可能であることが示唆される。波尾長が短いとき、その放電電流波形は急激な立ち上がりとしち下がりを行っていることから、放電電流波形のインパルスが強いことを意味する。波尾長はHiPIMS法の名前の一部である、インパルス (Impulse) で評価することに繋がり、インパルス波形および波尾長での膜密度の評価が有効であることが示唆される。また、HF-HiPIMS法とUP-HiPIMS法の膜密度の最大値と近似直線の傾きの大きさを比較したところ、HF-HiPIMS法の方が、膜密度が高く、傾きの大きさも大きい。以上より、HF-HiPIMS法はUP-HiPIMS法と比較して、DLC膜の高密度化を達成した。

図5にDLC膜の表面形態を示す。DLC膜はHF-HiPIMS法とUP-HiPIMS法でそれぞれ15.1  $\mu\text{s}$ 、16.5  $\mu\text{s}$ と同程度の波尾長のときのものを測定した。DLC膜の表面粗さ(算術平均高さ;  $S_a$ )は、HF-HiPIMS法では $S_a=0.620$  nm、UP-HiPIMS法では $S_a=1.163$  nmとHF-HiPIMS法のDLC膜の表面粗さの低下が確認された。よって、HF-HiPIMS法による表面平滑性の向上が示唆される。

HF-HiPIMS法の類似技術として深振動マグネトロンスパッタリング (Deep Oscillation Magnetron Sputtering; DOMS) 法とダブルパルスHiPIMS法が挙げられる。DOMS法はHF-HiPIMS法のHFパルスに対応する部分で構成された成膜方法で、DOMS法を用いた $\text{TiO}_2$ 膜の2時間の成膜においてアーキングが50回以下とアークフリーに限りなく近い成膜を達成している<sup>30)</sup>。本研究のHF-HiPIMS法の表面粗さの低下は、HFパルスの部分でDOMS法のアークフリーと同様な効果の発現であるこ

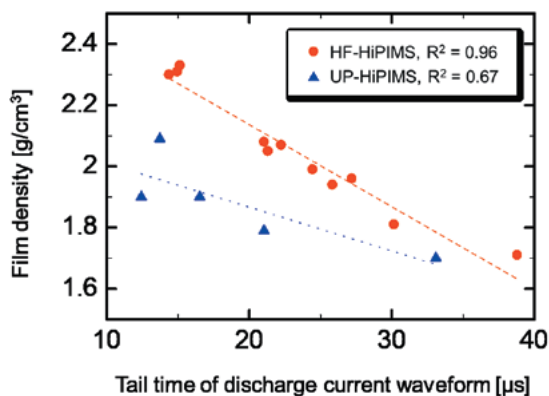


図4 波尾長と膜密度の関係

とが示唆される。以上より、HFパルスによってアークフリーとなったことで、表面粗さの増加の原因となるドロップレットが低減し、表面粗さが低下したものと推察される。

図6に発光強度比の時間変化を示す。放電条件は図5の表面形態の実験条件と同じとした。図6の発光強度比にはArの $I_{811.5\text{ nm}} / I_{750.4\text{ nm}}$ を用いた。この発光強度比: $I_{811.5\text{ nm}} / I_{750.4\text{ nm}}$ は放電プラズマの電子密度と相関がある<sup>31, 32)</sup>。HF-HiPIMS法とUP-HiPIMS法の発光強度比の最大値を比較すると、HF-HiPIMS法の方が大きいことがわかる。このことからHF-HiPIMS法の電子密度は、UP-HiPIMS法よりも大きいことが示唆される。

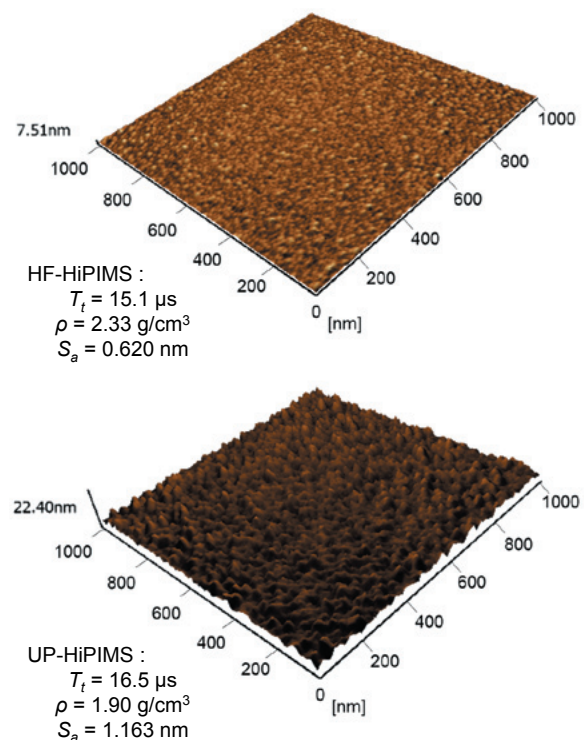


図5 DLC膜の表面形態

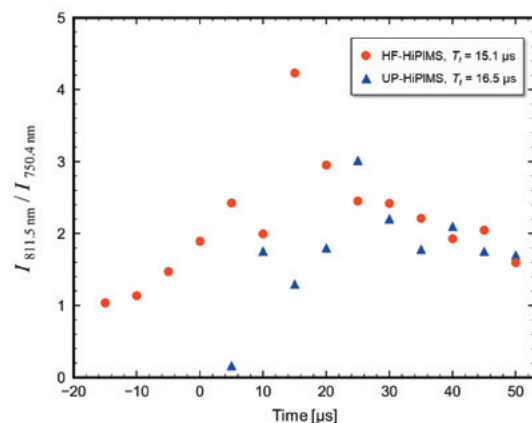


図6 発光強度比の時間変化

ダブルパルスHiPIMS法は、HF-HiPIMS法の予備放電パルスと主放電パルスに対応する部分で構成された成膜方法で、UP-HiPIMS法と比較して、Ti膜の成膜時において電子密度の増加が報告されている<sup>33)</sup>。電子密度の向上は、カーボンのイオン化を促進し<sup>34, 35)</sup>、DLC膜の硬度と膜密度の増加に繋がる<sup>36, 37)</sup>。本研究のHF-HiPIMS法のT1の印加においてもダブルパルスHiPIMS法のダブルパルスの印加時と同様な役割を果たしていることが示唆される。以上より、放電プラズマの考察からも膜密度の増加が推察される。

#### 4. 結言

本研究では、HF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における新たな評価パラメータとして、ピーク値の50%まで減衰する時間である波尾長と膜特性、プラズマ特性の関係について報告した。HiPIMS法の波尾長はDLC膜の膜密度と負の相関があり、波尾長によって膜密度の制御が示唆された。よって、波尾長による膜特性の評価が有効であることがわかった。また、HF-HiPIMS法で成膜したDLC膜は、UP-HiPIMS法で成膜したDLC膜と比較し、高密度化と表面平滑性の向上が確認された。DLC膜の膜密度の増加の要因は、放電プラズマの電子密度の増加によるものと示唆された。すなわち、HF-HiPIMS法はDOMS法とダブルパルスHiPIMS法の両方の優位性を兼ね備えた成膜方法であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) B. D. Beake *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **284**, (2015) pp.334-343.
- 2) M. Folea *et al.*, *Academic Journal of Manufacturing Engineering*, **8**, (2010) pp.30-36.
- 3) S. Ren *et al.*, *RSC Advances*, **5**, (2015) pp.66426-66437.
- 4) A. Erdemir *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, (2006) R311.
- 5) R. Hauert, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) pp.583-589.
- 6) T. Nakatani *et al.*, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **20**, (2007) pp.221-228.
- 7) S. Peter *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **102**, (2007) 053304.
- 8) K. Yokota *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, (2007) 5901.
- 9) Y. Yasuoka *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, (2014) 01AD04.
- 10) T. Harigai *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **61**, (2022) S11001.
- 11) R. F. Huang *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **10**, (2001) pp.1850-1854.
- 12) L. L. Wang *et al.*, *Applied Surface Science*, **286**, (2013) pp.109-114.
- 13) J. Vetter, *Surface and Coatings Technology*, **257**, (2014) pp.213-240.
- 14) Y. Taki *et al.*, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, (1997) pp.553-556.
- 15) S. Chowdhury *et al.*, *Journal of Materials Processing Technology*, **153**, (2004) pp.804-810.
- 16) K. Bewilogua *et al.*, *Thin Solid Films*, **447**, (2004) pp.142-147.
- 17) S. Zhang *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **162**, (2003) pp.42-48.
- 18) Y. Y. Chang *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **184**, (2004) pp.349-355.
- 19) K. Sarakinos *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **206**, (2012) pp.2706-2710.
- 20) J. T. Gudmundsson *et al.*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **30**, (2012) 030801.
- 21) M. Samuelsson *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **205**, (2010) pp.591-596.
- 22) C. Vitelaru *et al.*, *Materials*, **13**, (2020) 1038.
- 23) C. Vitelaru *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, (2018) 165201.
- 24) M. Lattemann *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **20**, (2011) pp.68-74.
- 25) 岡野忠之 他, パルス電源装置, 2019年1月19日, 特許第6467075号
- 26) J. Lin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **258**, (2014) pp.1212-1222.
- 27) 福江紘幸 他, 岡山理科大学フロンティア理工学研究所研究報告, **3**, (2021) pp.9-12.
- 28) IEC 60060-1, "High voltage test technique. Part 1: General Specifications and Test Requirements," (2010)
- 29) D. Kind and F. Kurt, "High voltage test techniques," *Newnes*, (2001)
- 30) J. Lin *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, (2013) 084008.
- 31) X. Dong *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series*, **518**, (2014), 012010.
- 32) A. M. Daltrini *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **101**, (2007), 073309.
- 33) J. H. In *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **202**, (2008) pp.5298-5301.
- 34) V. Tiron *et al.*, *Applied Surface Science*, **494**, (2019), pp.871-879.
- 35) J. Hopwood, *Physics of Plasmas*, **5**, (1998) pp.1624-1631.
- 36) J. A. Santiago *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **358** (2019) pp.43-49.
- 37) Y. Iijima *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, (2017) 01AE07.

## Relationship between tail time and thin film properties in DLC film deposition using high frequency-high power impulse magnetron sputtering method

Hiroyuki Fukue<sup>\*</sup>, Tadayuki Okano<sup>\*\*</sup>, Masahide Kuroiwa<sup>\*\*</sup>,  
Shinsuke Kunitsugu<sup>\*\*\*</sup>, Hiroki Oota<sup>\*\*\*\*</sup>,  
Ken Yonezawa<sup>\*\*\*\*,\*</sup> and Tatsuyuki Nakatani<sup>\*\*\*\*\*</sup>

*<sup>\*</sup>Graduate School of Engineering - Systems Science Doctoral Program, Okayama University of Science,  
1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan*

*<sup>\*\*</sup>Tokyo Electronics Co., Ltd.,*

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

*<sup>\*\*\*</sup>Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,  
5301, Haga, Kita-ku, Okayama, 701-1296, Japan*

*<sup>\*\*\*\*</sup>Kenix Corporation,*

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

*<sup>\*\*\*\*\*</sup>Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,  
1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan*

We have developed a high frequency high-power impulse magnetron sputtering (HF-HiPIMS) power supply as a new HiPIMS method to reduce arc discharge and to further improve the functionality of thin films. In this study, we report on the relationship between tail time and thin film properties in DLC film deposition using this HF-HiPIMS method. First, we explain the tail time. Next, film density, surface roughness and discharge plasma were measured for the purpose of evaluating the thin film characteristics of the HF-HiPIMS method. As a result, the HF-HiPIMS method achieved high density film, small surface roughness and high density plasma compared to the conventional unipolar HiPIMS (UP-HiPIMS) method. From the relationship between the tail time and the film density, we were able to obtain an index for optimizing the deposition conditions.

**Keywords:** HiPIMS; DLC; XRR; AFM; OES.