

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02051

研究課題名(和文) 一個流し対応スパッタリングベース超高速PVD技術の研究

研究課題名(英文) Ultra-high-speed PVD technology based on sputtering for one-by-one processing

研究代表者

上坂 裕之 (KOUSAKA, HIROYUKI)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：90362318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、棒状基材の全周を包囲する円筒ターゲット内面に沿ったマグネトロン放電を用いて、基材外周に対するMS(Magnetron Sputtering)成膜を行った。試作した装置を、DC放電モードで駆動した場合(DCMS法)とハイパワーインパルス放電モードで駆動した場合(HiPIMS法)の比較を行った。具体的には、円筒ターゲットをTiとし窒素含有雰囲気下でTiN成膜を行った。DCMSおよびHiPIMS法において、同一のターゲット電圧(-400V)および平均電力密度(3.66 W/cm<sup>2</sup>)の放電を得た。鋼材棒(直径10 mm、長さ80 mm)の外周に製膜されたTiN膜を比較した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はPVDコーティングの一個流し・小ロット生産への適用を目的とした。そのために必要な高速成膜化のための手段として、棒状基材の全周を包囲する円筒ターゲット内面に沿ったマグネトロン放電による、基材全周からのスパッタ成膜を考案した。このような基材包囲型MS(Magnetron Sputtering)装置による硬質膜堆積の事例はない。本研究は、基材包囲型MS(Magnetron Sputtering)装置の一個流し・小ロット生産への適用可能性と技術的課題を明らかにした。また、基材包囲型MS(Magnetron Sputtering)装置のHiPIMS駆動を学術的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prototyped a device that performs MS (Magnetron Sputtering) on the outer surface of a rod-shaped substrate using magnetron discharge along the inner surface of the cylindrical target that surrounds the entire circumference of the substrate. We compared the case where the prototype device was driven in DC discharge mode (DCMS method) and the case where it was driven in high power impulse discharge mode (HiPIMS method). Specifically, a TiN film was formed in a nitrogen-containing atmosphere with a cylindrical target made of Ti. Discharges with the same target voltage (-400 V) and average power density (3.66 W/cm<sup>2</sup>) were obtained by the DCMS and HiPIMS methods. We compared TiN films formed on the outer surface of steel rods (diameter 10 mm, length 80 mm).

研究分野：プラズマ応用

キーワード：PVD 硬質薄膜 小ロット生産 マグネトロンスパッタリング HiPIMS TiN

### 1. 研究開始当初の背景

炭素系・窒化物系のハードコーティングの成膜過程において、仕掛品や人手作業の削減のためには、大型容器内での低速・大量バッチ・非インライン成膜工程から、小型容器内での超高速・一個流し・インライン成膜工程への移行が理想である。一個流しとは、被処理基材をひとつずつ成膜処理することを意味する。一個流し化のためにはそれに適した物理蒸着型の成膜技術の実現が求められる。スパッタリング技術は、主たる物理蒸着型の成膜技術の一つであり、再現性や均一性に優れ、かつ低温においても密着性がよい成膜プロセスを実現することができる<sup>(1)</sup>。スパッタリング装置には多数の方式が存在するが、スパッタ薄膜の高速・低温作製のために考案され、実用化されたのがマグネトロンスパッタリング装置<sup>(2)</sup>である。古くは 1935 年の Penning が提唱した直交電磁界配置を特徴とした中央電極を陰極とする同軸型マグネトロンスパッタリング装置<sup>(3)</sup>にさかのぼる。その後 1974 年には J.Chapin により平板型マグネトロンスパッタ装置<sup>(4)</sup>が発表され、構造的に簡単で、取扱いが容易なため、広く利用されるようになった (Fig.1(a)参照)。我々は、立体的な被成膜面形状を有する機械部品への硬質膜堆積を念頭において、マグネトロンスパッタリング技術を一個流し・インライン成膜工程へ対応させることを着想した。多くの基材に対して同時に、基材の自公転運動を活用しながら成膜を行う場合は、平板型ターゲットが用いられる。一方で少量の基材に対して、無回転で、全周を素早く成膜しようとするならば、スパッタ粒子束が中心部の基材に向かうことが望ましい。そこで我々は基材包囲型のターゲットを有するマグネトロンスパッタリング装置を試作することとした (Fig.1(b)参照)。

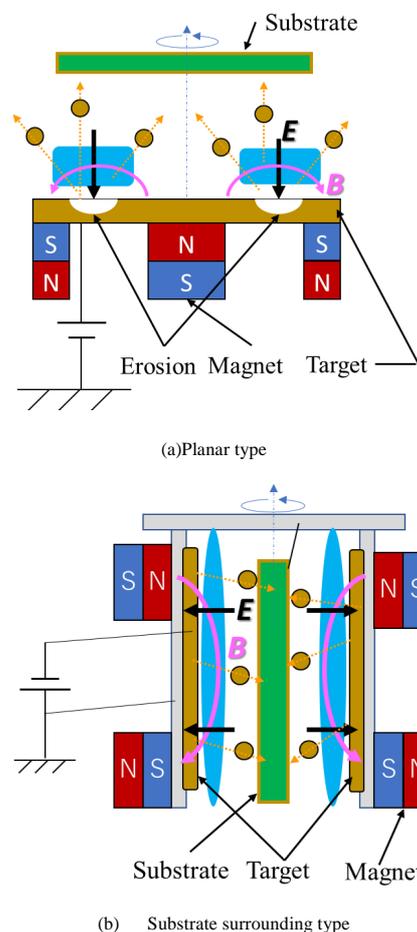


Fig. 1. Schematic diagram of magnetron sputtering equipment

### 2. 研究の目的

マグネトロンスパッタリング装置を駆動するための主たる電力投入方法として、放電維持のための電圧印加法の違いにより、直流マグネトロンスパッタリング法 (以下 DCMS; DC Magnetron Sputtering) <sup>(5)(6)</sup> や大電力パルススパッタリング法 (以下 HiPIMS; Hi-Power Impulse Magnetron Sputtering) <sup>(7)(8)</sup> などがある。一般的に HiPIMS 法ではターゲット材に印加されるピーク電流密度の増大に伴ってプラズマ中の電子密度が増大し、高密度のプラズマが形成される<sup>(9)</sup>。この高密度プラズマの形成によりスパッタガスおよびターゲット材のスパッタ粒子のイオン化が著しく促進される。また、大電力印加によるターゲット材近傍におけるガスの希薄化により、プラズマ中の金属イオンの割合がさらに高まるとされる<sup>(10)</sup>。特に近年、HiPIMS 法はイオン化率向上による膜質の向上が認められる<sup>(10)</sup> ことなどから注目を集めてきた。

これまでに平板型の HiPIMS 法の作動特性や成膜の報告は多数ある<sup>(7)(11)(12)</sup>。しかし、基材包囲型の HiPIMS 法による作動特性や成膜の報告はほとんどない。そこで本研究では、基材包囲型マグネトロンスパッタリング装置を試作し、HiPIMS 法による作動検証を試みる。また、HiPIMS 法および DCMS 法による作動特性を比較する。具体的には TiN 薄膜を作製した場合の膜質、放電波形、放電発光の違いなどを比較する。

### 3. 研究の方法

試作した基材包囲型マグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す (Fig.2 参照)。ターゲット中心軸上で基材先端から 50 mm の位置を原点とする円筒座標系を設定する。円筒形状の磁石およびヨークは円筒ターゲットの外周に沿って配置され、ターゲット外周と円筒形アルミ容器で囲まれた空間には、磁石を冷却するための冷却水を循環させる。円筒型アルミ容器を介してターゲットに電圧を印加印可するため、同容器は PEEK 製円板で両端をはさむことによって設置電位の部材から電気的に絶縁されている。ターゲットとして内径 70 mm、厚さ 6 mm、純度 99% のチタン (Ti) 円筒を使用した。セグメント型形状のネオジウム磁石 N40SH (外半径 50 mm、内半径 43 mm、高さ 14 mm、中心角 60°、表面磁束密度 119.8 mT) を同心円状に 6 個並べた円筒形状の磁石を 2 組作成し、ターゲットの外周 (軸中心から半径方向  $r=43$  mm) に配置した。1 組の

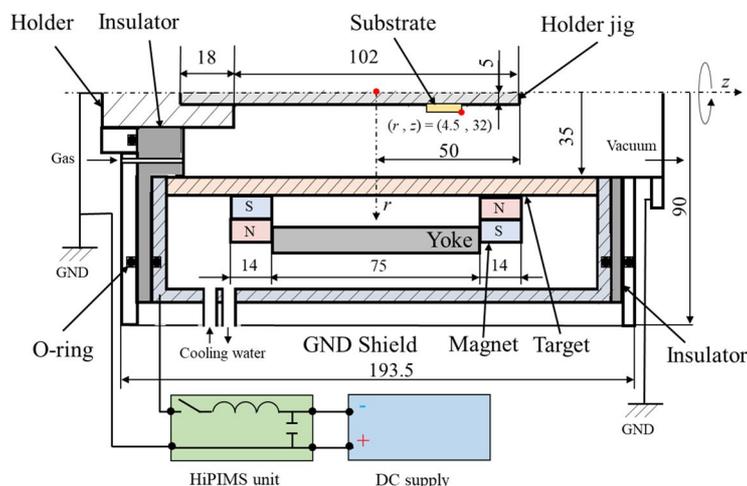


Fig. 2. Schematic of magnetron sputtering equipment with a cylindrical target surrounding a rod-shaped substrate.

磁石は内周側が N 極，外周側が S 極になるように着磁され，もう一組の磁石はその逆になるように着磁されている。2 組の磁石は軸方向に 75 mm 離して配置される。2 組の磁石の間にヨークとして作用する円筒鋼材（内径 94 mm，外径 125 mm，厚さ 25 mm 一般構造用圧延鋼材 SS400）を配置することにより，軸方向に沿って弧を描き，かつ同軸形状のカスピ磁場をターゲット内壁に沿って形成することを狙った。 $(r, z) = (35 \text{ mm}, 17.5 \text{ mm})$  での磁束密度は 34.1 mT， $(r, z) = (35 \text{ mm}, -17.5 \text{ mm})$  での磁束密度は 34.7 mT と計測された。基材及びターゲットは接地電位（チャンバー電位）から絶縁されており，それぞれ所望の電位に置くことができる。本研究では，基材を接地して実験を行った。

Table 1. Coating conditions

Deposition mode		HiPIMS	DCMS	DCMS
Gas flow, sccm	Ar	21	2	
	N <sub>2</sub>	1	6	
Deposition pressure, Pa		0.3		
Deposition time, min		120		
Average power, W		600		
Pulsing conditions ( $t_{on}$ : Pulse on time, $\mu\text{s}$ ; $f$ : Pulse frequency, Hz)		$t_{on}: 60$ , $f = 500$	-	-
Peak target current, A		206	1.88	1.50
Peak target voltage, V		-400	-320	-400
Peak target power density, W/cm <sup>2</sup>		502	3.66	

HiPIMS 法で成膜する場合の駆動電源として HiPIMS ユニット（Ionautics 社，HiPSTER6），および DC 電源（MAGNA-POWER 社，SL1000-6.0）を用いる。比較対象である DCMS 法で成膜する場合には，駆動電源を DC 電源（KIKUSUI 社，PAT650-12.3T）に変更する。ターゲットの中心軸に沿ってロッド部品を模擬した丸棒治具（SUS304/JIS G 4304，外径：10 mm，長さ：120 mm）を配置して，丸棒治具の幅 13 mm，深さ 1.5 mm の切り欠きに高速度工具鋼製の試験片（SKH51/JIS G 4403，大きさ：□13 mm×13 mm，厚さ：2.5 mm）を保持する。試験片表面からカソード内面までの距離は 29 mm になる。アルゴン（Ar）ガスおよび窒素（N<sub>2</sub>）ガスを導入してプラズマを生成することにより，TiN 薄膜を形成する。

装置内をターボ分子ポンプ（TMP）により排気し到達圧は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  であった。電源の時間平均出力は，600 W に固定した（Table 1 参照）。放電特性を調べるため，オシロスコープ（Tektronix 社，TBS1064）によりターゲットに印加される電圧波形と，ターゲットに流れる電流波形を測定する。配置した磁石の間（ $z = -37.5 \text{ mm} \sim 37.5 \text{ mm}$ ）の Ti ターゲットの内側表面積（164 cm<sup>2</sup>）を有効ターゲット面積と定義し，ターゲット電流密度の算出に用いる。基材先端から軸方向に 520 mm 離れた位置に光ファイバーの受光部を配置し，プラズマの発光を測定する。ファイバー受光部の視線中心位置は軸中心から半径方向  $r = 30 \text{ mm}$  に位置される。プラズマ発光を分光するために分光器（SOLInstruments 社，MS 3504i）と ICCD 検出器（Andor Technology 社，iStar）を用いる。分光に用いた回折格子は 1800 本/mm，波長分解能は 0.3 nm である。プラズマ中の Ti の発光スペクトルおよび Ti イオンの発光スペクトルを中心波長 370 nm とし，350 ~ 390 nm の波長範囲で測定する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 成膜実験

ガス流量が Ar:21 sccm，N<sub>2</sub>:1 sccm の場合に HiPIMS 法で装置を駆動しつつ，時間平均出力を 600 W に維持するためには，ターゲット電圧を -400 V に設定する必要がある。本条件を基準として，1 つ目の成膜条件とした。次に同一ガス流量比のまま DCMS 法で装置を駆動した場合に，

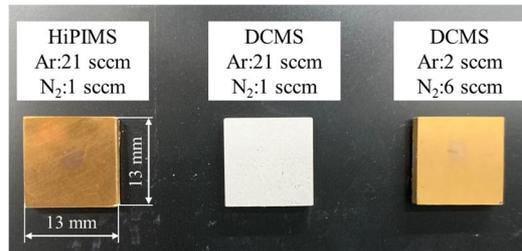


Fig. 3. Photograph of test pieces coated with TiN by HiPIMS and DCMS.

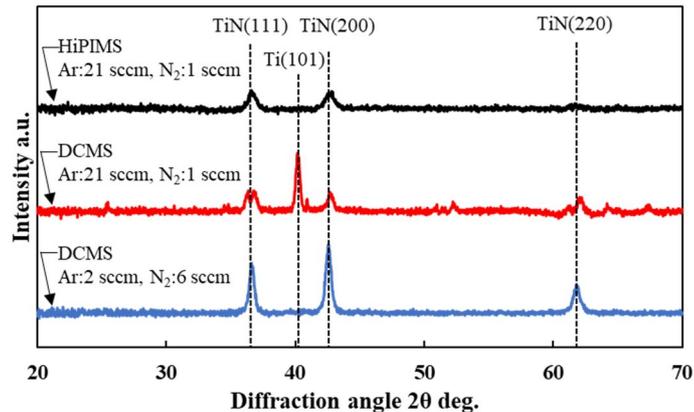


Fig. 4. Comparison of X ray diffraction patterns of TiN films deposited by HiPIMS and DCMS.

時間平均出力を 600 W に維持するためには、ターゲット電圧を-320 V とする必要があった。本条件を 2 つ目の成膜条件とした。本条件から、1 つ目の条件と同じターゲット電圧-400 V まで電圧を増加すると、時間平均出力が 600 W を超えてしまう。ターゲット電圧-400 V で時間平均出力 600 W を維持しながら DCMS 法で装置を駆動するには、電流を抑える必要があった。そこで、アルゴンガスの希釈率を下げることにより、ガス流量が Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm になった際に、時間平均出力 600 W となることを見出した。本条件を 3 つ目の成膜条件とした。

#### (2) TiN 薄膜の膜特性評価結果

成膜後の基材の外観を示す (Fig.3 参照)。HiPIMS 法および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) によって形成された膜の表面は TiN 膜特有の黄金色を示した。一方で、DCMS 法 (Ar:21 sccm, N<sub>2</sub>:1 sccm) によって形成された膜の表面は銀色を示した。これらの膜の X 線回折結果を示す (Fig.4 参照)。HiPIMS 法による膜では回折角 38°, 45°付近にそれぞれ TiN (111), TiN (200) の回折線が出現した。DCMS 法 (Ar:21 sccm, N<sub>2</sub>:1 sccm) による膜においては、38°, 45°, 62°付近にそれぞれ TiN (111), TiN (200) および TiN (220) に相当する回折線が出現した。それに加えて 40°付近に Ti (101) に相当する回折線が出現し、TiN による回折線よりも大きかった。DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) による膜では、38°, 45°, 62°付近にそれぞれ TiN (111), TiN (200) および TiN (220) に相当する回折線が出現した。HiPIMS 法、DCMS 法 (Ar:21 sccm, N<sub>2</sub>:1 sccm) および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) によって形成された膜厚はそれぞれ 1.27 μm, 13.1 μm および 2.66 μm を示した。この結果から成膜速度 (膜厚 / 成膜時間) はそれぞれ 10.6 nm/min, 109 nm/min および 22.2 nm/min が得られた。

黄金色の膜に対してはさらにインデンテーション試験と表面粗さ測定を行った。その結果、HiPIMS 法、および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) で得た膜の硬度は、それぞれ、1895, 1082 HV であった。また、HiPIMS 法、および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) で得た膜の算術平均粗さは、それぞれ 0.0417 μm, 0.2635 μm であった (Table 2 参照)。

#### (3) TiN 薄膜成膜時の電流電圧特性

HiPIMS 法および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) で装置を駆動した場合のターゲット印加電圧・電流波形を示す (Fig.5 参照)。HiPIMS 法による駆動時のターゲット電圧は、印加直後から速やかに立ち上がり、-400 V に達している。一方、ターゲット電流は電圧印加から 10 μs 程度遅れて上昇し始め、パルス電圧が終了する付近で最大値 206 A を示した。また、ターゲット電圧・電流波形より、ピーク電力は、約 82.4 kW で、有効ターゲット面積に対するピーク電力密度は、約 502 W/cm<sup>2</sup> と求められた。DCMS 法において、Ar ガス流量 2 sccm, N<sub>2</sub> ガス流量 6 sccm の場合、ターゲット電圧および電流は、それぞれ-400 V, 1.5 A で一定であった(平均電力は 600 W)。有効ターゲット面積に対する電力密度は、約 3.66 W/cm<sup>2</sup> と算出される。一般的に、HiPIMS 法

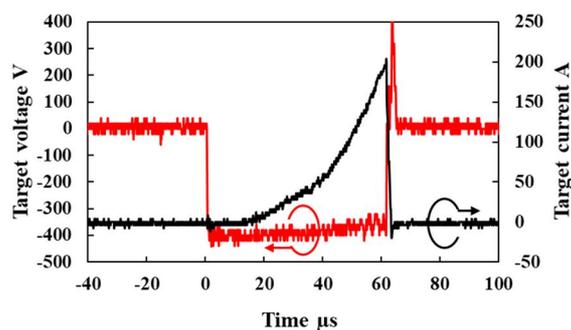
は最大瞬間電力密度が 500 W/cm<sup>2</sup> 以上になるといわれており<sup>(13)</sup>, Fig.5(a)の放電波形はその要件を満たしている。

#### (4) TiN 薄膜成膜時の発光スペクトル

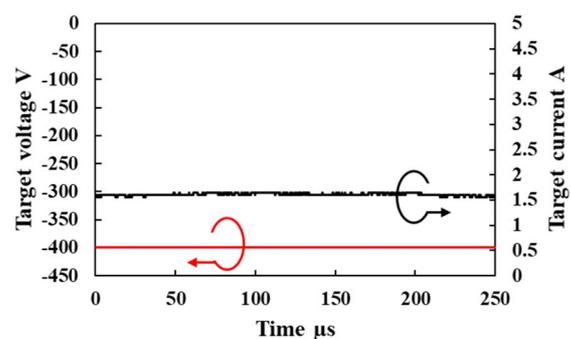
HiPIMS 法および DCMS 法 (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm) による成膜時の, 363 nm から 369 nm の波長範囲におけるプラズマ発光スペクトルを示す (Fig.6 参照)。362.3 nm, 363.4 nm および 363.5 nm において Ti 原子からの発光波長<sup>(14)</sup>が確認された。また, 368.5 nm において, Ti イオンからの発光波長<sup>(14)</sup>が確認された。HiPIMS 法では Ti 原子の発光強度に対し, Ti イオンの発光強度が強いことが確認された。一方で, DCMS 法では Ti の発光強度に対し, Ti イオンの発光強度がかなり小さいことが確認された。これは DCMS 法と HiPIMS 法の比較において一般的に見られる特徴である<sup>(14)</sup>。

#### 参考文献

- (1) 小島啓安:「現場のスパッタリング薄膜 Q&A」, 日刊工業新聞社, 初版, p.3 (2008)
- (2) 麻蒔立男:「薄膜作成の基礎」, 日刊工業新聞社, 第4版, pp.201-203 (2005)
- (3) Penning F.M. U. S. Patent 2,146, 025 (1939)
- (4) Chapin J, "The Planar Magnetron", Research Development, Vol.25, No.1 pp.37-40 (1974)
- (5) Takeda S, Suzuki S, Odaka H. and Hosono H, "Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol.392, No.2 pp.338-344 (2001)
- (6) Jung Y.S, Seo J.Y, Lee D.W. and Jeon D.Y, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", Thin Solid Films, Vol.445, No.1 pp.63-71 (2003)
- (7) Kouznetsov V, Macak K, Schneider J. M, Helmersson U. and Petrov I, "A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities", Surface and Coatings Technology, Vol.122, No.2-3 pp.290-293 (1999)
- (8) Anders A, "Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)", Journal of Applied Physics, Vol.121, No.17 p.171101 (2017)
- (9) Ehiasarian A.P, Vetushka A, Gonzalvo Y.A, Saafran G, Szekely L, Barna P.B, "Influence of high power impulse magnetron sputtering plasma ionization on the microstructure of TiN thin films", J. Appl. Phys., Vol.109, p.104314 (2011)
- (10) Anders A, Andersson J, and Ehiasarian A.P, "High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering", Journal of Applied Physics, Vol.102, No.11 p.113303 (2007)
- (11) Tiron V, Velicu I.L, Cristea D, Lupu N, Stoian G. and Munteanu D, "Influence of ion-to-neutral flux ratio on the mechanical and tribological properties of TiN coatings deposited by HiPIMS", Surface and Coatings Technology, Vol.352, pp.690-698 (2018)
- (12) Wu W.Y, Chan M.Y, Hsu Y.H, Chen G.Z, Liao S.H, Lee C.H. and Lui P.W, "Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, Vol.362, pp.167-175 (2019)
- (13) Gudmundsson J.T, Brenning N, Lundin D and Helmersson U, "High power impulse magnetron sputtering discharge", Journal of Vacuum Science & Technology A, Vol.30, No.3 p.030801 (2012)
- (14) Britun N, Konstantinidis S and Snyder R, "An Overview on Time-Resolved Optical Analysis of HiPIMS Discharge", Plasma Processes and Polymers, Vol.12, No.9 pp.1010-1027 (2015)



(a) HiPIMS (Ar:21 sccm, N<sub>2</sub>:1 sccm)



(b) DCMS (Ar:2 sccm, N<sub>2</sub>:6 sccm)

Fig. 5. Target current and voltage waveforms measured in (a)HiPIMS and (b)DCMS.

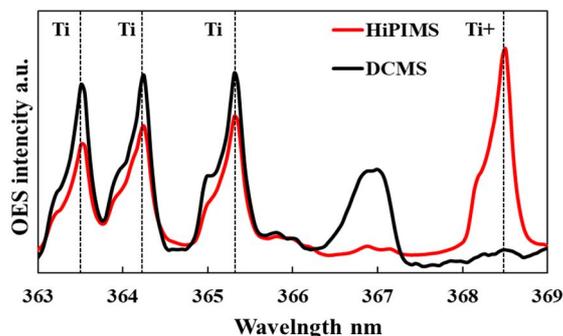


Fig. 6. Optical emission spectra of plasma under HiPIMS and DCMS operation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suematsu Kota, Kousaka Hiroyuki, Furuki Tatsuya, Shimizu Tetsuhide, Ohta Takayuki, Oda Akinori	4. 巻 142
2. 論文標題 Substrate Surrounding Type Magnetron Sputtering Equipment Comparison of HiPIMS and DCMS Drive	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 101 ~ 107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.142.101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 OHTA Takayuki, OGUSHI Rikuto, ODA Akinori, KOUSAKA Hiroyuki	4. 巻 73
2. 論文標題 Formation of Diamond-Like Carbon Film on Organic Substrate by High Power Impulse Magnetron Sputtering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 47 ~ 52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.73.47	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 末松 孝太, 上坂 裕之, 古木 辰也
2. 発表標題 棒形状基材包囲型の 同軸型マグネトロンスパッタリング装置における実験的検討
3. 学会等名 表面技術協会 第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kouta Suematsu, Hiroyuki Kousaka, Tatsuya Furuki
2. 発表標題 Development of HiPIMS deposition technology using a cylindrical target surrounding a substrate for one-piece-flow coating
3. 学会等名 ISPlasma2021/IC-PLANTS2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Kousaka, Kouta Suematsu, Tatsuya Furuki
2. 発表標題 Development of HiPIMS deposition technology using a cylindrical target surrounding a substrate for one-piece-flow coating
3. 学会等名 HiPIMS today, The 96th IUVSTA Workshop (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 末松 孝太, 上坂 裕之, 古木 辰也
2. 発表標題 ロッド部品の1ピースコーティング用に新開発された同軸型 マグネトロンスパッタリング装置のHiPIMS およびDCMS 駆動の比較
3. 学会等名 電気学会 誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧 合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 末松 孝太, 上坂 裕之, 古木 辰也
2. 発表標題 一個流し成膜のための基材包囲円筒ターゲットを用いたHiPIMS 成膜技術の開発
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 末松 孝太, 上坂 裕之, 古木 辰也
2. 発表標題 一個流し成膜に向けた同軸型マグネトロンスパッタリング装置の作動特性解明
3. 学会等名 日本機械学会東海支部学生会第51回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------