

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420230

研究課題名(和文) 高密度パルス放電プラズマを用いた多目的イオンプロセス装置の開発

研究課題名(英文) Development of equipment for multi-purpose materials processing by ions produced in high-density pulsed discharge plasmas

研究代表者

木村 高志 (KIMURA, Takashi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60225042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマイオンによる材料プロセスの一つの方法としてパルスバイアスシステムを伴った高電力パルススパッタシステム(HPPS)を構築し、高硬度コ-ティング材料であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜や炭化窒化チタン(TiCN)薄膜を作製した。炭化水素ガスを添加した平板ターゲット型HPPSでは、DLC膜の硬度は最大で23GPa、対向ターゲット型HPPSでは、圧力が1Pa以下の条件下で25GPaを超える硬度が実現できた。さらに、窒素を添加した対向ターゲット型HPPSによりTiCN膜を作製した結果、最大33GPaの高硬度な膜が作製できた。

研究成果の概要(英文)：Ion process is significant in the preparation of hard coating materials. In this study, high power pulsed sputter (HPPS) system with a negative pulse bias system for a substrate was constructed and thin hard films such as diamond like carbon (DLC) and TiCN were prepared.

The hardness of DLC films prepared by methane containing HPPS system with a planar target reached 23 GPa. On the other hand, the hardness of DLC films, which were prepared at the pressure less than 1 Pa by HPPS system with a configuration of two facing targets, exceeded 25 GPa and the rate of sp<sup>3</sup> C-C bond related area in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) C1s core level spectrum exceeded higher than 40%. Moreover, TiCN films were also prepared by HPPS with a two facing targets, flowing nitrogen gas into the chamber. The hardness of TiCN films reached 33 GPa. Results of XPS analysis indicated the existence of TiC in TiCN films may be significant in the formation of the films with high hardness.

研究分野：気体電子工学

キーワード：プラズマイオンプロセス パルスプラズマ スパッタ 薄膜作製

### 1. 研究開始当初の背景

硬度の高い保護膜として、金属窒化膜やダイヤモンドライクカーボン膜に代表されるアモルファスカ-ボン薄膜の需要が拡大しつつある。中でも、高硬度、低摩擦係数、高耐摩耗性、高絶縁性などの特性を有するダイヤモンドライクカーボン膜は、電気機器、自動車部品、切削工具など様々な分野で需要が拡大しており、材料の多機能化をはかることを含めて用途に応じた作製方式の確立が期待されている。

一般に、基材との高い密着性を保ち、高い膜密度かつ高硬度な薄膜形成には、イオンプロセスが重要な役割を果たすことが知られている。近年、プラズマイオンプロセスの一つとして、高密度パルススパッタプラズマによる高密度イオン生成ならびに生成されたイオンによる材料プロセスが注目されており、パルス放電プラズマの制御とともに材料作製技術の確立が期待されている。

### 2. 研究の目的

高密度パルス放電プラズマによるスパッタリング技術とスパッタ粒子の高イオン化技術を基盤技術にした良質な薄膜作製のプラズマイオンプロセス装置の開発を行うことを研究の目的とした。本研究では、高硬度保護膜として多岐にわたり需要が高まっているダイヤモンドライクカーボン薄膜や金属窒化薄膜を主な対象にした。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に記す研究内容を主として実施した。

- (1) 平板ターゲット型高密度パルススパッタプラズマによるダイヤモンドライクカーボン膜の作製
- (2) 対向ターゲット型高密度パルススパッタプラズマによるダイヤモンドライクカーボン膜ならびに炭化窒化チタン (TiCN) 膜の作製
- (3) ホロターゲット型高密度パルススパッタプラズマの特性の調査

### 4. 研究成果

(1) 高密度パルススパッタプラズマ装置として、高出力パルスマグネトロンスパッタ装置を用い、そのパルスプラズマ中に反応性ガスとしてメタンガス (CH<sub>4</sub>) やアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ガスを添加することで高硬度ダイヤモンドライクカーボン膜の作製を試みた。また、スパッタされた炭素原子イオンに加えて反応性ガスの解離および電離プロセスによって生成される活性種 (ラジカル) イオンの基板への高い入射流速による膜質の改善を期待し、プロセス装置に基板用パルス・バイアス・システムを組み込んだ。実験装置の概略図を図 1 に示す。

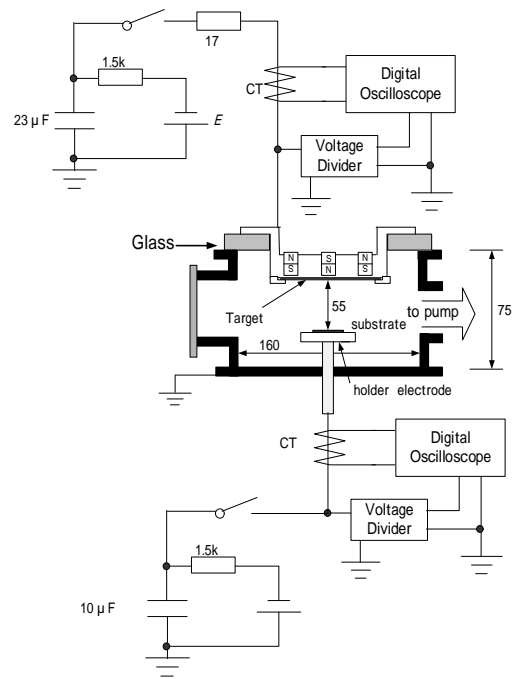


図 1 実験装置の概略図

反応性高出力パルスマグネトロンスパッタ装置による高密度パルスプラズマを 1 周期あたり 40 μs の時間、繰返し周波数 110Hz で生成させた。本実験での平均電力は約 60W で一定となるようにプラズマ生成時間を設定した。パルスプラズマ形成時で 35A の放電電流 (1.2 A/cm<sup>2</sup> 程度の電流密度) が流れた時、瞬時電力は 25 - 28kW (700-800W/cm<sup>2</sup> 程度の電力密度) に達した。基板への負のパルスバイアスは高密度パルスプラズマ形成が終了した直後、10 ~ 15 μs の間 -500 V 程度の電圧を印加した。反応性ガスである hidroカ-ボンガスの混入率は 2% ~ 15%、全圧力を 0.3Pa ~ 2Pa の範囲で実験を行った。

ナノインデントを用いて測定したダイヤモンドライクカーボン膜の硬度を図 2 と図 3 に、表面粗さ計を用いて測定した膜厚と成膜時間から算出した成膜速度の結果を図 4 と図 5 に示す。

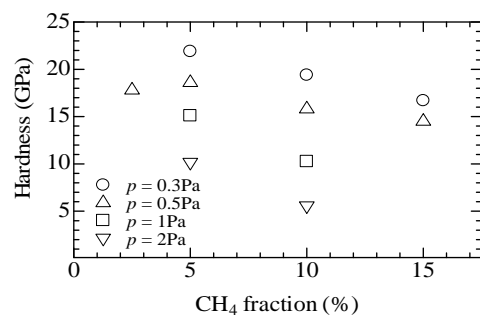


図 2 硬度とメタンガス混入率の関係

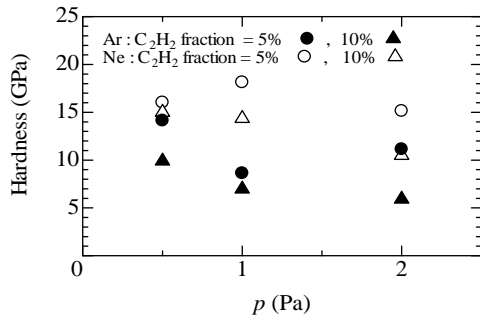


図3 アセチレンガスを混入した場合の硬度と全圧の関係

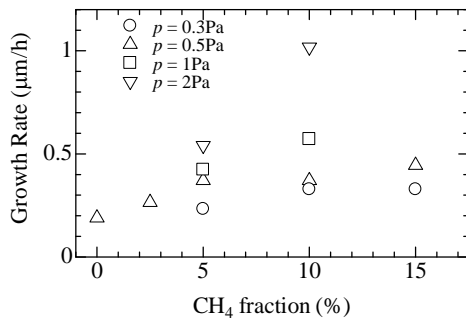


図4 成膜速度とメタンガス混入率の関係

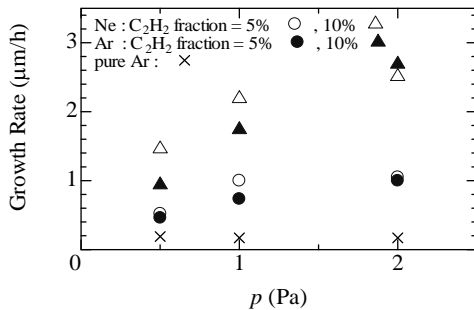


図5 アセチレンガスを混入した場合の成膜速度と全圧の関係

炭化水素系ガスを混入した場合、スパッタによる物理蒸着と解離により生成したラジカル並びにラジカルイオンによる化学蒸着が混在した状態で成膜が行われ、硬度は炭化水素系ガスの混入に伴い緩やかに減少した。しかしながら、基板への負のパルスバイアス印加に伴う炭化水素ラジカルイオンの膜中への注入効果で、高圧力下での条件を除き、ほとんどの条件で10GPaを上回ることが可能であることが明らかになった。一方、成膜速度に関しては、炭化水素系ガスとしてメタンガスを用いた場合で、用いない場合に比べて2-5倍、アセチレンの場合では10倍の高速化が実現できた。

(2) 対向ターゲット型高密度パルススパッタプラズマによりダイヤモンドライクカーボン膜の作製を行った。この方式を用いることで、コンパクト化されたプラズマ中のなかでもかなり高いプラズマ密度領域での成膜が可能となり、基材へのイオン入射量の増加に伴う膜の高硬度化が期待できた。加えて、平板ターゲット型では基材や作製した膜にダメージを与える高速粒子の流入も低減できることでの膜の良質化も期待できた。実験装置の概略図を図6、図7に示す。

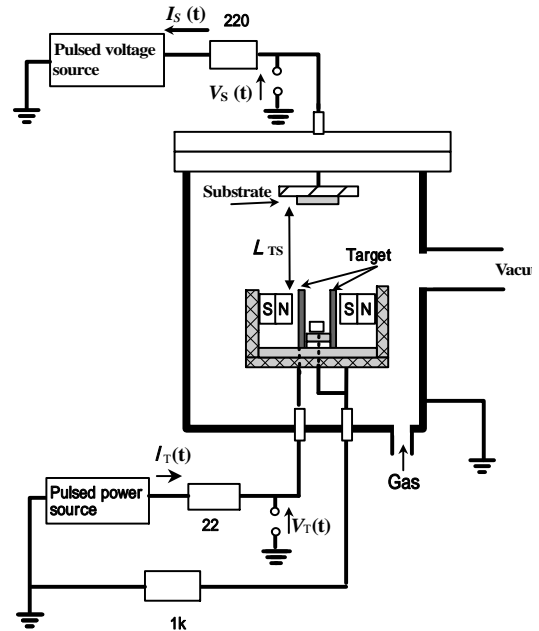


図6 実験装置の概略図

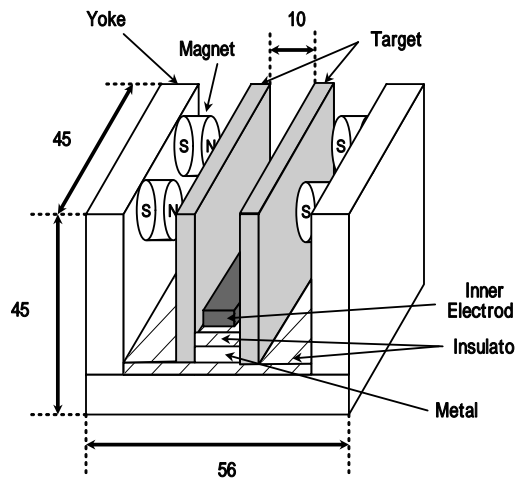


図7 対向ターゲット電極の構造

パルス電圧印加の繰り返し周波数を120~250 Hzとし、-1.2 kVの負パルス電圧を1パルスあたり50 μs間ターゲット電極に印加した。パルスプラズマ形成時で1.8 A/cm<sup>2</sup>の電流密度が流れ、その時瞬時電力密度は1.4 kW/cm<sup>2</sup>に達した。基板への負バイアスパ

ルスはパルス放電プラズマ形成が終了した直後、10～15 μsの間 -100 V程度の電圧を印加した。ターゲットと基板ホルダの距離は35 mmに設定した。バッファガスをArガスとして作製したダイヤモンドライクカーボン膜の硬度とガス圧力の関係を図8に、XPS(x-ray photon spectroscopy)で測定したC1s スペクトルの結果から求めた sp<sup>3</sup> 結合の割合とガス圧の関係を図9にそれぞれ示す。

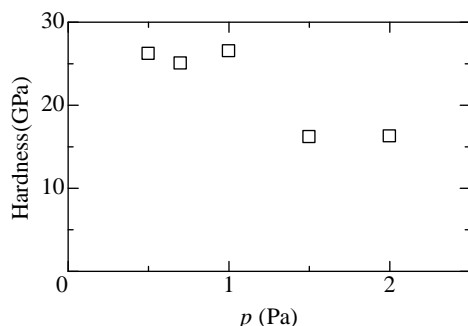


図8 硬度とガス圧力の関係

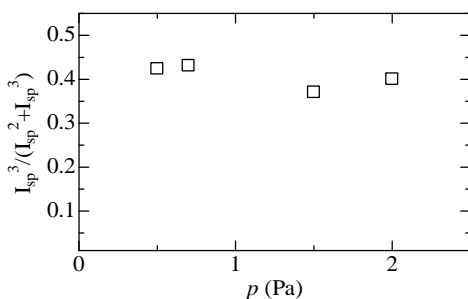


図9 sp<sup>3</sup>結合の割合とガス圧の関係

対向ターゲット型高密度パルススパッタプラズマにより作製したダイヤモンドライクカーボン膜は圧力が1Pa以下の条件下で25GPaを超え、研究成果(1)で実施した平板ターゲット型高出力パルスマグネトロンスパッタに比べ高い値を示した。さらにX線光電子分光測定を行った結果、sp<sup>3</sup>結合(ダイヤモンド成分)が40%以上の値となり、平板ターゲット型で作製した膜の30-35%より高く、sp<sup>3</sup>結合を多く含むダイヤモンドライクカーボン膜が作製可能であることを示唆することができた。

さらに、高硬度保護膜として用いられる炭化窒化チタン(TiCN)膜を、アルゴンガスに3%程度以内の微量の窒素ガスを混入し、ターゲット材としてチタンならびに炭素を用いた対向ターゲット型高密度パルススパッタプラズマにより作製した。パルス電圧印加の繰り返し周波数を150 Hzとし、-1.2 kVの負パルス電圧を1パルスあたり60 μs間ターゲット電極に印加し、最大33 GPaの高硬度TiCN膜の作製に成功した。コーティング膜の微細構造を知るためにXPS測定を行っ

た結果、高硬度な膜の形成においてはTiN成分よりむしろTiC成分の存在が重要な役割を果たすことがわかった。一方、膜中でのカーボン成分の増加はsp<sup>2</sup>結合のカーボン量の増加をもたらし、硬度の低下の要因となる一方、膜の低摩擦化をはかるにはsp<sup>2</sup>結合のカーボン成分が重要な役割を果たすこともわかった。

(3) 研究成果(1)ならびに(2)で用いた平板ターゲット型や対向ターゲット型高密度パルススパッタシステムでは、下記の問題が未解決であった。

1. ガスの希薄化に伴うプラズマイオン密度の低減化

2. 反応性ガス導入に伴うターゲット材料の変質による電気特性ならびに膜特性への影響

上記の問題を解決する第一歩として、ホローターゲット型パルススパッタシステムを構築した。ホローターゲット型パルススパッタシステムでは、電流密度が2A/cm<sup>2</sup>以上の条件でさえ、ガスの希薄化に伴うプラズマイオン密度の低減化は観測されなかったが、成膜速度に関しては、チタンコーティングの場合で、従来の平板ターゲット型や対向ターゲット型に比べ、およそ1/5倍となり改善が必要となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Takashi Kimura, Hikaru Kamata, Preparation of diamond-like carbon films using reactive Ar/CH<sub>4</sub> high power impulse magnetron sputtering system with negative pulse voltage source for substrate, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.55, 2016, 046201(6ページ), <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.046201>

Takashi Kimura, Hikaru Kamata, Preparation of hydrogenated diamond-like carbon films using high density pulsed plasmas of Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Ne/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixture, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.55, 2016, 07LE02 (5ページ), <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.07LE02>

Takashi Kimura, Toshihiko Mishima, Kingo Azuma, Setsuo Nakao, Properties of diamond-like carbon films prepared by high power pulsed sputtering with two facing targets, Surface and Coatings Technology, Vol.307, 2016, pp.1553-1558, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.030>

〔学会発表〕(計 7 件)

木村高志、東欣吾、中尾節男、  
対向タ - ゲット型HPPSペニング放電によるDLC  
成膜、第75回応用物理学会秋季学術講演会、  
2014.9.18、北海道大学

三島俊彦、木村高志、東欣吾、中尾節男、  
対向ターゲット型ハイパワーパルススパッタの特  
性、第76回応用物理学会秋季学術講演会、  
2015.9.18、名古屋国際会議場

T.Kimura、T.Mishima、K.Azuma、S.Nakao、  
Properties of amorphous carbon films  
prepared by high power pulsed sputtering  
with two facing targets、  
10th Asian-European International  
Conference on Plasma Surface Engineering、  
2015.9.20、Korea Jeju Island

Takashi Kimura、Hikaru Kamata、  
Preparation of hydrogenated diamond-like  
carbon films by reactive Ar/CH<sub>4</sub> high power  
impulse magnetron sputtering with  
negative pulse voltage、  
68<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics conference、  
2015.10.12、USA Hawaii

Takashi Kimura、Hikaru Kamata、  
Formation of hydrogenated amorphous  
carbon films by reactive high power  
impulse magnetron sputtering containing  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas、  
68<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics conference、  
2015.10.12、USA Hawaii

鎌田光速、木村高志、中尾節男、東欣吾、  
バイポ - ラパルスバイアスシステムと組み  
合わせた反応性 HPPMS による Si 含有 DLC の  
成膜、  
第 77 回応用物理学会秋季講演会、  
2016.9.14、新潟

木村高志、三島俊彦、  
ホロ - 形状ターゲットを持つ高電力パルス  
スパッタの電気特性、  
第 34 回プラズマプロセッシング研究会、  
2017.1.17、北海道大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://plasma.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者  
木村 高志 (KIMURA, Takashi)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60225042

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：

(4)研究協力者  
( )