

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560324

研究課題名(和文) 高密度パルス放電プラズマを用いた機能性アモルファスカ - ボン成膜装置の開発

研究課題名(英文) Development of process equipment for deposition of amorphous carbon films by pulsed plasmas with high plasma density

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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：様々な産業分野でコ - ティング材料として需要が拡大しつつあるアモルファスカ - ボン膜の作製を行った。高密度パルスマグネトロンスパッタプラズマを用いてアモルファスカ - ボン膜を作製した結果、従来の方式に比べ硬度が改善され、最大硬度は18GPaに達した。さらに、膜質の改善や機能性付加を実現するために、各種の反応性ガスを混入し成膜を行った。数%程度の窒素ガスを混入して作製した窒化炭素膜の硬度は20GPaを超え、純アルゴンで作製したアモルファスカ - ボン膜に比べ30%程度の改善が実現できた。一方、メタンを混入した場合、スパッタによる物理蒸着と化学蒸着が混在した状態で成膜が行われ、その成膜速度は急激に増加した。

研究成果の概要(英文)：Amorphous carbon films have several applications in various industrial areas. In this study, thin amorphous carbon films are deposited by pulsed plasmas with high plasma density such as high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). The hardness of the films deposited by argon HiPIMS is higher than that deposited by direct current magnetron sputtering and the maximum reaches 18GPa. Moreover, thin amorphous carbon films are deposited by HiPIMS containing reactive gases in order to achieve further improvement of the film properties. Thin amorphous carbon nitride films are deposited by argon/nitrogen HiPIMS. The hardness of the films at the nitrogen fraction of 2.5% is about 1.3 times higher than that without nitrogen. Amorphous hydrogenated carbon films are also deposited by reactive argon/methane HiPIMS. This method includes both physical vapor deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition. Deposition rate abruptly increases with the increase in methane fraction.

研究分野：気体電子工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：アモルファスカ - ボン パルスプラズマ 反応性プラズマ パルスパワー

### 1. 研究開始当初の背景

代表的な機能性アモルファスカーボンとして、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があり、電気機器、自動車部品、金型、切削工具など様々な分野においてその需要が拡大しつつある。ダイヤモンドライクカーボン成膜では、ハイドロカーボンガスを用いた低圧高周波放電プラズマによる成膜が広く利用されているが、成膜速度の高速化、硬度等の成膜特性の改善ならびに多機能化をはかることなどの課題が残っている。

アモルファスカーボン膜の多機能化の一例としてフッ素含有アモルファスカーボンがある。従来の膜特性に加え撥水性、生態適合性・高耐光性などの機能が付加でき、ナノプリント技術におけるナノプリントモールド上への非吸着層としてのコーティング、抗血栓性の向上に伴うステントへのコーティングなど多岐にわたる応用が期待されている。

### 2. 研究の目的

物理的な知見に基づく高密度パルス放電プラズマの制御を施しながら、プラズマプロセスによる高品質で機能性のあるアモルファスカーボン膜の作製技術の確立を目指す。さらに、実用化に向けての基礎データを取得する。

### 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にする。

- (1) 高密度パルスプラズマによるアモルファスカーボン膜の作製とプラズマ動作条件の最適化
- (2) 反応性ガスを含む高密度パルスプラズマによる機能性アモルファスカーボン膜の作製

### 4. 研究成果

(1) 高密度パルス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 (HiPIMS) に着目し、そのパルスプラズマの基本特性を理解する。そのため、放電電流と印加電圧の波形等の電氣的測定、発光分光法に基づくプラズマ組成の推定を行った。実験装置の概略図を図 1 に示す。

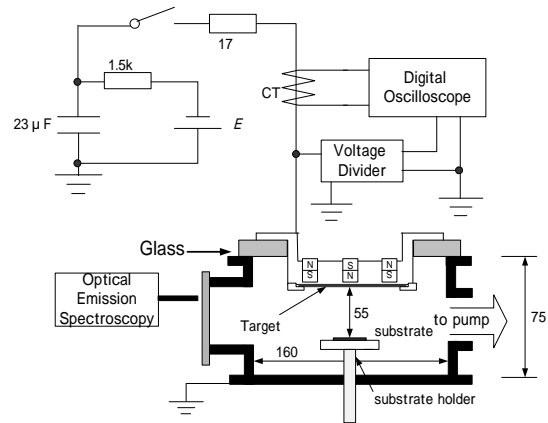


図 1 実験装置の概略図

高密度パルスマグネトロンスパッタ放電プラズマを 1 周期あたり 50 - 300 μs の時間、繰返し周波数 55-60Hz で生成させた。本実験では、消費電力は約 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 30 - 40A の放電電流 (1A/cm<sup>2</sup> 程度の電流密度) が流れた時、瞬時電力は 20 - 25kW (600-700W/cm<sup>2</sup> 程度の電力密度) に達した。測定した電流(密度)をもとにパルスプラズマ中の電子密度を算出したところ 10<sup>19</sup> - 10<sup>20</sup>m<sup>-3</sup> の高密度に達していることが推定された。

図 2 に発光分光測定の結果の典型例を示す。励起 Ar 原子 (ArI) や励起 Ar イオン (ArII) からの発光に加えて励起炭素原子 (CI)、励起炭素イオン (CII) からの発光がターゲット近傍で観測され、従来の直流マグネトロンスパッタ (DCMS) 方式に比べ

十分に高い炭素イオン密度が実現できていることがわかった。このことより、パルスプラズマを用いて高密度炭素イオン入射によるダイヤモンドライクカーボン (DLC) 成膜が可能であると予測できた。

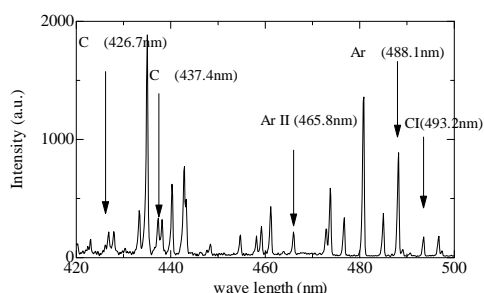


図2 発光分光測定結果の典型例

次に、高密度パルスマグネトロンスパッタリング放電プラズマを用いて DLC 膜を作製し、パルスマグネトロンスパッタリング放電プラズマの動作条件と DLC 膜の特性との関係を調査した。図3にナノインデントを用いて測定した DLC 硬度の最大瞬時電流値 ( $i_{peak}$ ) 依存性を示す。続いて、図4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  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合の割合の最大瞬時電流値依存性をそれぞれ示す。

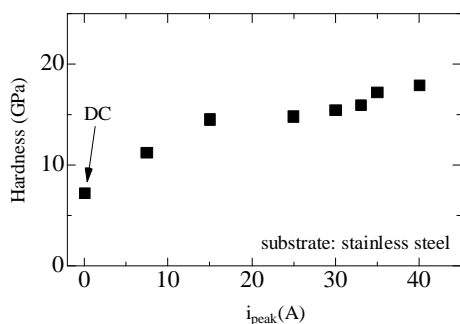


図3 DLC 硬度の瞬時電流値依存性

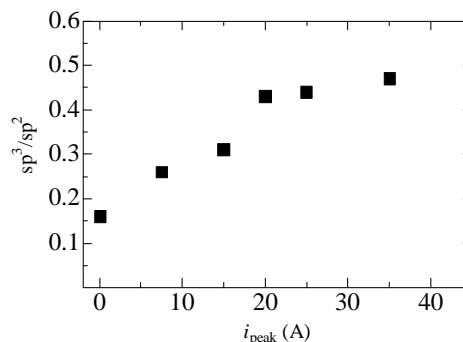


図4  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合の割合の瞬時電流値依存性

DCMS の場合には 6.5-7GPa 程度の硬度であったが、 $i_{peak}$  の増加 (最大瞬時電力の増加) に伴い 18GPa 程度まで硬度が高くなっていることが図3からわかり、図4からは  $sp^3$  結合の割合も  $i_{peak}$  の増加とともに増加していることがわかる。これらのことは 30eV 程度以上のエネルギーを有する炭素イオンの基板への入射により高硬度が実現できていることを示している。

(2) 高密度パルスプラズマ中に添加された反応性ガスの解離によって生成される活性種 (ラジカル) の基板への高い入射流束によりアモルファスカ - ボン膜の更なる高機能化を期待し、反応性ガスを混入した HiPIMS による機能性アモルファスカ - ボンの成膜を行った。全ガス圧を 0.5Pa、 $i_{peak}$  を 35A (およそ  $1.2A/cm^2$  の電流密度、 $700W/cm^2$  の電力密度に相当)、パルス繰り返し周波数を 55-60Hz、消費電力を 55-60W にそれぞれ設定し実験を行った。

まず、バッファガスであるアルゴンに窒素ガスを混入した HiPIMS を用いて作製したアモルファスカ - ボン膜の特性を示す。ステンレス基板上に成膜した時の成膜速度の窒素混入率依存性を図5に、膜硬度の窒素混入率依存性を図6にそれぞれ示す。5%の  $N_2$  ガスの添加で成膜速度は純 Ar の場合と比べて

1.4-1.5 倍に達し、10%以上の窒素ガスの添加で 1.8 倍程度の速度が実現できた。一方、図6に示すように、硬度は窒素混入率が2.5%の場合で 20GPa 以上の最大値に達し、純アルゴンで作製したカ - ボン膜に比べ 30%程度、従来のマグネトロン方式に比べ 90%ほどの改善が実現できた。

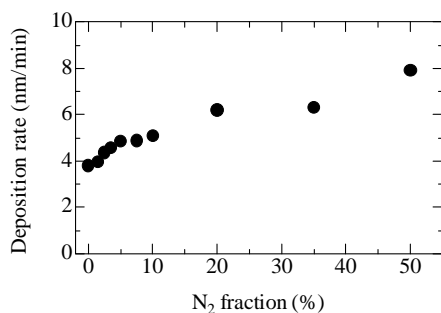


図5 成膜速度の窒素混入率依存性

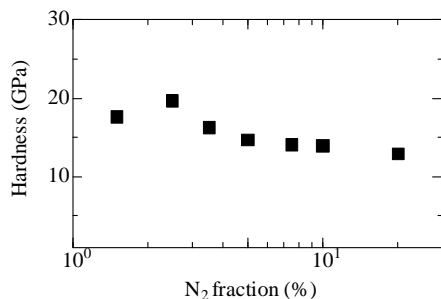


図6 成膜硬度と窒素混入率の関係。

XPS により窒素原子組成比および C-N 結合の割合を分析した結果、窒素混入率が 5%程度するとき、窒素原子組成比は 18%に達し、さらに窒素混入率を増加させた場合は緩やかに単調増加していく結果が得られた。XPS の C1s ピークは DLC のケースに比べ広がっており、一般的に 4 つのバンド (C=C、sp<sup>2</sup>C-N、sp<sup>3</sup>C-N、C-O) に分けられ、窒素混入率が 10%以上のとき、C=C 結合が支配的ではなく、sp<sup>2</sup>C-N 結合が支配的になった。

バッファガスであるアルゴンにハイドロカ - ボン系ガスを混入した HiPIMS を用いた場合の成膜速度のハイドロカ-ボンガス混入率依存性を図7に、膜硬度のハイドロカ-ボン

ガス混入率依存性を図8にそれぞれ示す。

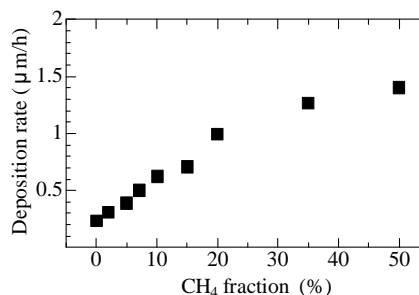


図7 堆積速度のメタンガス混入率依存性

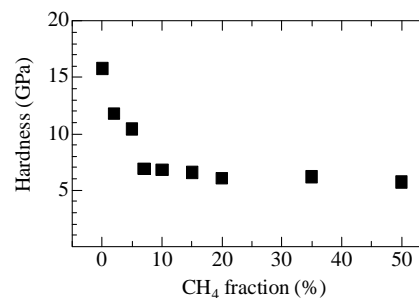


図8 成膜硬度とメタンガス混入率の関係

ハイドロカ - ボン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による化学蒸着が混在した状態で成膜が行われ、5%のメタンガスの添加で成膜速度は純アルゴンの場合と比べて2倍になり、30%以上のメタンガスの添加でおよそ6倍程度に達した。一方、硬度はメタンガス混入率の増加に伴い低くなり、10%程度の混入率で純アルゴンガスの HiPIMS で実現された硬度の 1/2 程度まで軟化した。

さらに、高密度プラズマである誘導性結合型高密度ハイドロカーボンプラズマに着目し、機能的アモルファスカ - ボン成膜の実験的研究ならびにプラズマ特性に関する理論的研究を遂行した。1立方センチメートルあたり 1W 程度の電力密度、0.5 - 3Pa の圧力条件下で、基板に負のパルス電圧を加えた場合、メタン/水素プラズマでは 70nm/min、メタン/アセチレンプラズマでは 180nm/min の成膜速度で、硬度が 10-12GPa の DLC 膜が

作製できた。これらの条件下でのプラズマ特性をモデル解析した結果、支配的なイオンはCH<sub>5</sub>イオン、C<sub>2</sub>Hイオン、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>イオンであり、支配的な活性種はH、C<sub>2</sub>H、CH<sub>3</sub>であると推測された。誘導性結合型プラズマのパルス化による成膜制御が今後の検討課題である。

#### 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 1件)

T. Kimura and H. Kasugai,  
Properties of inductively coupled rf CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas: experiments and global model  
Japanese Journal of Applied Physics、査読有、51巻、2012、046202 (10ページ)

[学会発表](計 9件)

T. Kimura and R. Nishimura,  
Formation of amorphous CN<sub>x</sub> films by reactive Ar/N<sub>2</sub> high power impulse magnetron sputtering,  
8th International Conference on Reactive Plasmas, 2014.2.5  
福岡

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、  
2013.9.17、  
同土社大学

T. Kimura and R. Nishimura,  
Properties of diamond-like carbon films deposited by high power impulse magnetron sputtering  
13th Asian-European International Symposium on Plasma Surface Engineering  
2013.8.26  
Korea Jeju Island

T. Kimura and R. Nishimura,  
Effects of hydrocarbon gas addition on properties of amorphous carbon films deposited by high power impulse magnetron sputtering  
13th Asian-European International Symposium on Plasma Surface Engineering  
2013.8.26  
Korea Jeju Island

木村高志、西村亮太郎、杉野幸也  
Deposition of amorphous carbon films by inductively coupled discharges containing hydrocarbon gases

International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications  
2013.1.30  
Nagoya University

Takashi Kimura and Ryotaro Nishimura  
High power pulsed magnetron sputtering for deposition of amorphous carbon films  
65th Gaseous Electronics Conference  
アメリカ テキサス州オースチン  
2012.10.24

Takashi Kimura  
Deposition of amorphous carbon films by inductively coupled CH<sub>4</sub> plasmas  
11th APCPST and 25th SPSM  
Kyoto University  
2012.10.4

木村高志、西村亮太郎、飯田将康  
DLC 成膜向け高電力パルスマグネトロンスパッタリングプラズマの特性  
Plasma Conference 2011  
2011.11.24  
石川県立音楽堂

T. Kimura and M. Iida  
Deposition of diamond-like-carbon films by high power pulsed magnetron sputtering  
International Symposium on Dry Process  
2011.11.11  
Kyoto Garden Palace Hotel

[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：