

HiPIMS 法により成膜した DLC 膜の機械的特性に関する研究

A study about mechanical properties of Diamond-like carbon films deposited by HiPIMS method

都産技研（正）*徳田 祐樹 都産技研（正）齋藤 庸賀 都産技研（非）寺西 義一

DOWA ホールディングス（非）上原 大志 DOWA（非）羽深 智

都立大（非）坂本 龍 都立大（非）加藤 智憲 都立大（正）清水 徹英

Yuuki Tokuta*, Yasuyoshi Saito*, Yoshikazu Teranishi*, Taishi Uehara**, Satoru Habuka***

Ryo Sakamoto****, Tomonori Kato****, Tetsuhide Shimizu****

*Tokyo metropolitan industrial technology research institute, **DOWA HOLDINGS Co., Ltd.

DOWA THERMOTEC Co., Ltd., *Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

近年、優れたトライボロジー特性を有する Diamond-like carbon(DLC)膜の製品適用が進んでおり、一定の産業市場を形成するほどに成長している。一方、更なる高機能化や新しい機能付与など、DLC 膜に求められる産業ニーズは依然として高い。中でも、高硬度と高平滑性の両立は DLC 膜の摩擦摩耗特性を決定づける最重要因子といえるが、そのニーズを達成できる成膜手法は十分に確立されていない。例えば、物理蒸着法において採用が進んでいるアークイオンプレーティング(AIP)法は、原料となるカーボンに対し高いイオン化効率を有しており硬質な DLC 膜が得られるが、ドロップレットの形成と脱落による粗面化が課題となっている。また、同じく代表的な物理蒸着法であるマグネトロンスパッタリング(MS)法では、ドロップレットが形成されず平滑な表面が得られるが、カーボンのイオン化効率が低い。そのため到達できる最高硬度に限界がある。このように、従来の成膜手法において DLC 膜の高硬度と高平滑性は二者択一の状況にあり、新規的な技術の確立による解決が求められている。そこで本研究では、DLC 膜の高硬度および高平滑性の両立を実現しうる手法として「大電力インパルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)法」に着目した。Figure 1 に示すように、当該手法の基本的な装置原理は MS 法とおおむね同様であるが、1kHz 以下の低周波数かつ数十～数百 μs 程度の短いパルス幅でターゲットに電圧を印加し、プラズマ中に数 kW/cm^2 の大電力を瞬間的に投入することで高密度プラズマを形成可能な技術である。これにより、従来の MS 法の約 1000 倍以上に相当する $10^{19}m^{-3}$ 程度の高いイオン化効率が達成され、かつ AIP 法にみられるドロップレットの形成を抑制できる。一方で、HiPIMS 法を用いた DLC 膜の成膜技術に関する理論体系化は十分になされておらず、DLC 膜の高硬度化を実現する成膜パラメーターは明らかとなっていない。本講演では、半産業用 HiPIMS 法を用いた DLC 膜の成膜プロセスにおける主要パラメーターとして、成膜圧力、ターゲット表面での磁場強度、スパッタガス種が及ぼす膜硬度への影響について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究における DLC 膜の成膜条件を Table 1 に示す。先行研究において、Ar よりもイオン化エネルギーの高い Ne をスパッタガスに用いることでプラズマ中の電子温度が増加し、DLC 膜の原料となるカーボン粒子のイオン化効率が向上することで、膜硬度の増大が可能であるという事例が報告されている⁽¹⁾。この観点から、本研究では「Ar のみの単体ガス」および「Ar+Ne の混合ガス」をスパッタリングガスとしてそれぞれ使用し、かつ混合ガスでは Ar:Ne ガス流量比を変更することで、Ne ガスの適用による DLC 膜の硬質化効果を検証した。併せて、各原料ガスでの成膜条件下において、ターゲット背面に設置されている磁石の位置を変更することで、弱磁場・中磁場・強磁場の三段階での磁場環境を設定し、ターゲット表面の磁場強度が及ぼす膜硬度への影響を調査した。なお、Ne ガス流量比の増加および磁場強度の低下に伴いターゲット表面でのプラズマ形成が困難となったため、成膜圧力を増大させることで放電を促し、スパッタガス種および磁場の各組合せ条件ごとで放電可能な最低成膜圧力を採用した。ターゲット電流、ターゲット電力、パルスオンタイム、基板電圧は同一条件とし、ターゲット電流を制御するためにターゲット電圧を、ターゲット電力を制御するためにパルスオフタイムの数値を調整した。各条件下で Si ウェハ上に成膜した DLC 膜に対してナノインデンテーション硬さ試験機による膜硬度測定を行うことで、成膜圧力、ターゲット磁場強度、およびスパッタガス種が及ぼす膜硬度への影響を調査した。同時に、成膜時の基板に流れる電流(基板電流値)を測定することでイオン挙動を解析し、条件ごとの膜硬度変化のメカニズム解明を試みた。

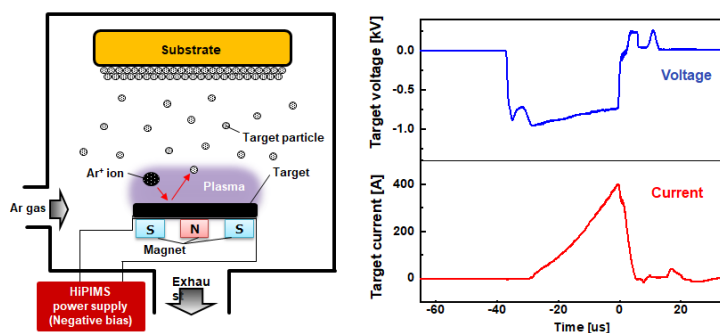


Fig. 1 Schematic illustration of HiPIMS method

Table 1 Deposition parameters in HiPIMS method

Pressure [Pa]	Target current [A]	Power [kW]	Pulse on time [μ s]	Magnetic field strength	Ar:Ne gas ratio	Substrate bias [V]
0.40	500	2.6	50	Weak	1:0	200
0.80					1:2	
1.60					1:6	
2.00					1:10	
0.35				Middle	1:0	
0.60					1:2	
1.00					1:6	
1.20					1:10	
0.30				Strong	1:0	
0.55					1:2	
0.80					1:6	
1.10					1:10	

3. 実験結果および考察

各成膜条件での成膜圧力に対する基板電流値の変化を Fig.2 に示す. 図中の成膜圧力 0.3, 0.35, 0.4Pa のプロットは Ar 単体ガスの結果であり, その他のプロットは Ar+Ne 混合ガスでの結果である. 図より, Ar 単体ガスを用いた場合と比較して, Ar+Ne 混合ガスを用いた場合は成膜圧力が低い条件(0.55~1.0Pa)において基板電流値が高い数値を示した. 一般的に基板電流値は, 成膜基板に衝突するイオン量と相関があることから, スパッタガスに Ne を適用することで基板へのイオン衝突量が增大している可能性が考えられる. また, 成膜圧力の増加に伴い基板電流が低下する傾向が確認され, この現象は磁場強度によらずおおむね同様の傾向を示した. この結果は, 成膜圧力が増大することでイオンの平均自由行程が低下し, 基板に到達するイオン量が減少した可能性を示唆している.

各成膜条件での成膜圧力に対する DLC 膜の硬度の変化を Fig.3 に示す. 図より, Ar 単体ガスを用いた場合と比較して, Ar+Ne 混合ガスでは成膜圧力が低い環境下(0.55~1.0Pa)において膜硬度が増加しており, Ne ガスの適用による硬質化効果が確認された. また, Ar+Ne ガスでは成膜圧力の増大とともに膜硬度が減少する傾向が確認されたが, この結果は基板へのイオン衝突量の低下による影響と推察される. 一方, ターゲット表面での磁場強度に依存して膜硬度が変化する傾向が確認され, 強磁場と比較して中磁場・弱磁場では膜硬度が増加した. Figure 2 より, 磁場強度によらず基板へのイオン衝突量(基板電流値)が同程度であったことから, 磁場強度を変更することで基板に到達するイオン種(C^+ , Ar^+ , Ne^+)の挙動などに差異が生じ, 膜硬度が変化した可能性が考えられる.

以上の結果より, HiPIMS 法を用いた DLC 膜の形成において, スパッタガス種・磁場強度・成膜圧力を制御することで硬質化が達成された. また, 成膜基板に衝突するイオン量だけでなく, イオン種を制御することが硬質化において重要となる可能性が示唆された.

4. まとめ

Ar 単体ガスおよび Ar+Ne 混合ガスをスパッタガスとして使用した条件下において, 磁場強度および成膜圧力を変化させて成膜した DLC 膜の膜硬度を測定した. その結果, 低成膜圧力環境で磁場強度を弱め, かつスパッタガスに Ne を適用することで DLC 膜の高硬度化が可能であることが確認された. また, この現象は成膜時の基板に対して衝突するイオン種の変化により引き起こされた可能性を示唆する結果が得られた.

文献

- 1) A. Ajiaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, U. Helmersson, Diamond and Related Materials, 44 (2014) 117.

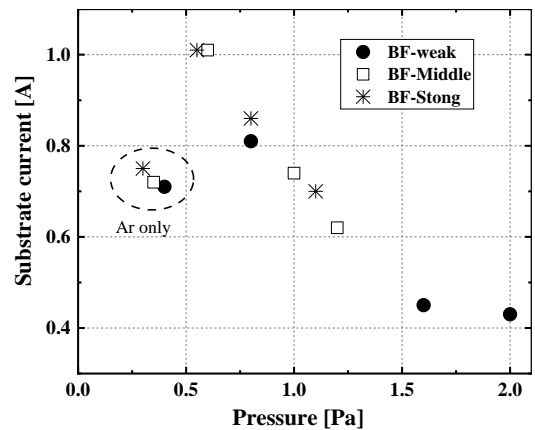


Fig. 2 Relationship between chamber pressure and substrate current

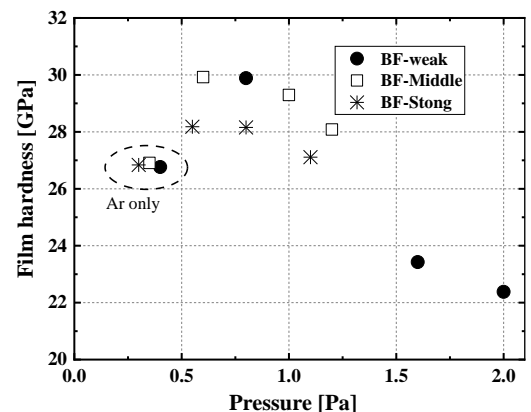


Fig. 3 Relationship between chamber pressure and film hardness