

## HiPIMS-DLC 膜の成膜プロセスにおける基板冷却による硬質化技術

Hardening technique by substrate cooling in the deposition process of HiPIMS-DLC films

都産技研（正）\*徳田 祐樹 都産技研（正）齋藤 康賀 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（正）清水 徹英

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

Ryo Sakamoto\*\*\*\*, Tetsuhide Shimizu\*\*\*\*

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

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

## 1. はじめに

Diamond-like carbon (DLC)膜は優れた摩擦摩耗特性を示すハードコーティングとして知られており、切削工具や金型、自動車部品などの様々ななじゅう動部品への適用が活発化している。一方で、更なる高機能化へのニーズは依然として存在しており、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。そこで本研究では、これらの各特性を両立しうる成膜技術として「大電力インパルスマグネッ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従来のマグネットロンスパッタリング(MS)法と同様であるが、1kHz 以下の低周波数かつ数十～数百  $\mu$ s 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  $\text{kW/cm}^2$  の大電力を瞬間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  $10^{19}\text{m}^{-3}$  程度の高いイオン化効率が達成され、成膜基板への負電圧印加によりイオン原料粒子に運動エネルギーを付与することで、イオン衝撃を活かした高密度な薄膜形成が可能となる。一方で、プラズマ中の原料粒子のイオン化効率の向上、すなわち成膜基板に対するイオン粒子の衝突量の増大は成膜プロセス中の基板温度の上昇に寄与し、形成される DLC 膜の構造にも変化が生じることが予想される。ここで、同一のプラズマ条件を採用した HiPIMS プロセスにおいて、シーズヒーターにより異なる雰囲気温度を設定した場合の DLC 膜の膜硬度および膜構造の変化を Fig. 2 に示す。図より、成膜プロセス中の雰囲気温度の上昇に伴うラマンスペクトルの  $I_D/I_G$  比の増加（DLC 膜構造のグラファイト化）および膜硬度の低下が確認され、プロセス中の基板温度の制御は高硬度化を達成するうえで重要な因子であることが判明した。そこで本研究では、成膜プロセス中に成膜母材を取り付けるホルダーに冷却液を循環させることで、基板温度の低下に伴うグラファイト化の抑制が可能と考えた。本講演では、HiPIMS 成膜プロセスにおいて、基板冷却が及ぼす DLC 膜の膜構造および膜硬度への影響を調査した結果について報告する。

## 2. 実験方法

本研究における成膜チャンバーの外観写真および成膜基板を設置するホルダー（冷却ユニット）の内部構造の概略図を Fig. 3 に示す。図に示すように、当該ユニット内部は中空構造となっており、チラー配管をチャンバー外部からフィードスルーを介して冷却ユニットに接続することで、成膜プロセスを行っている最中の真空環境においてもユニット内部へ冷却液を導入可能な機構となっている。本実験における成膜条件を Table 1 に示す。本実験では Ar+Ne 混合ガスをスパッタガスとしたダブルパルスでのターゲット電圧印加による放電を採用し、成膜基板に 0V および-200V の電圧を印加してそれぞれ成膜を行った。これらの条件下において冷却ユニット内部への冷却液の循環を行い、“Cooling OFF” および “Cooling ON” の条件にて SKD11 母材に DLC 膜を形成し、ナノインデンテーション試験による膜硬度測定およびラマン分光分析による膜構造解析を行うことで、基板温度に対する膜硬度および膜構造の変化を調査した。

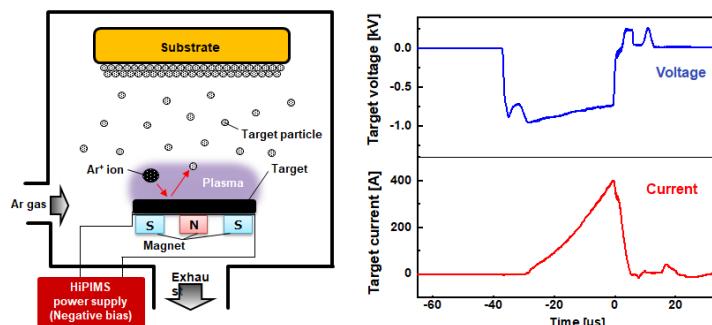


Fig. 1 Schematic illustration of HiPIMS method

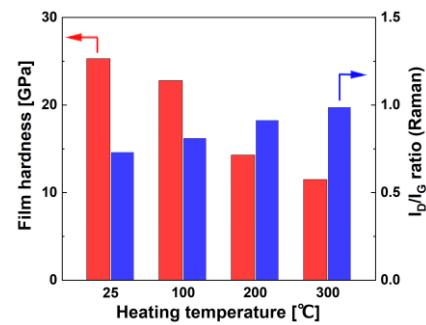
Fig. 2 Effect of heating temperature on film hardness and  $I_D/I_G$  of DLC films

Table 1 Deposition parameters in HiPIMS method

Pressure [Pa]	Target current [A]	Micro pulse on time 1 [μs]	Micro pulse off time [μs]	Micro pulse on time 2 [μs]	Pulse off time [μs]	Ar:Ne gas ratio	Substrate bias [V]	Cooling
0.6	500	50	20	20	3000	1:1	0	OFF
							-200	
							0	ON
							-200	

### 3. 実験結果および考察

各条件で成膜した DLC 膜の膜硬度測定結果および、成膜プロセス終了時の基板温度測定結果を Fig.4 に示す。なお、プロセス終了時の基板温度は、冷却ユニットに設置した熱電対により計測した。冷却液の循環を行わずに成膜した “Cooling OFF” の結果に着目すると、基板電圧値 0V の場合の膜硬度は 22.3GPa、基板温度は 64°C であったのに対し、-200V の場合の膜硬度は 32.5GPa、基板温度は 108°C となっており、基板への電圧印加により膜硬度が約 10GPa 増加するとともに、基板温度が約 40°C 上昇していることが確認された。この結果より、成膜基板への電圧印加は、イオン衝撃の活用による DLC 膜の硬質化において必要不可欠である一方、このイオン衝突は基板温度の増加を招くことが確認され、「イオン衝撃による硬質化効果」と「基板温度の上昇」はトレードオフの関係にあると推察される。次に、冷却液を循環させながら成膜した “Cooling ON” の結果に着目すると、基板電圧値 0V の場合の膜硬度は 21.9GPa、基板温度は 40°C であったのに対し、-200V の場合の膜硬度は 39.7GPa、基板温度は 48°C であった。“Cooling OFF” の場合と比較すると、“Cooling ON” では基板電圧値-200V の条件においても基板温度が低温化しており、かつ膜硬度が約 18GPa 増加していることが確認された。次に、基板電圧値-200V の条件において、“Cooling OFF” および “Cooling ON” の条件で成膜した DLC 膜のラマンスペクトルを Fig.5 に示す。図より、いずれの DLC 膜のラマンスペクトルも D ピークおよび G ピークで構成されたプロードな波形を示したが、“Cooling OFF” のスペクトルと比較して “Cooling ON” のものでは、ベンゼン環の面内伸縮振動に由来する D ピークの強度が低下する傾向を示した。この結果は、プロセス中の成膜基板の冷却による膜構造の非晶質化を示唆する結果であり、基板温度の低下に伴いグラファイト構造化が抑制された可能性を示唆する。以上の結果より、同一のプロセス条件下においても成膜基板を低温化させることにより、DLC 膜の膜構造変化の抑制に伴う高硬度化が可能であることが確認された。

### 4. まとめ

本研究では、同一の成膜条件下において、成膜基板を設置する中空の冷却ユニット内部へ冷却液を循環させることにより、基板冷却の有無が及ぼす DLC 膜の膜硬度および膜構造への影響を調査した。その結果、冷却ユニット内部への冷却液の循環により基板温度が低下し、かつ DLC 膜の非晶質構造化に伴う膜硬度の増加が確認された。以上の結果より、HiPIMS 成膜プロセス中の基板温度を適切に制御することで、DLC 膜の硬質化が可能であることが確認された。

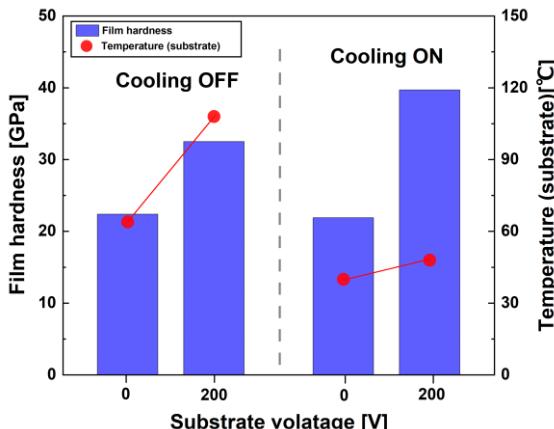


Fig. 4 Measurement results of film hardness and substrate temperature in each deposition conditions

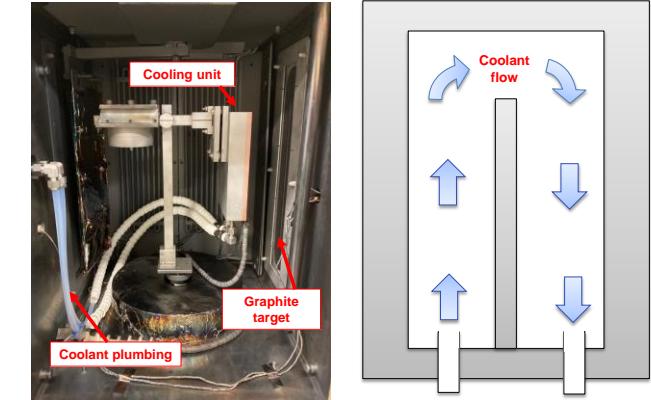


Fig. 3 Photograph of deposition chamber and schematic illustration of Cooling unit

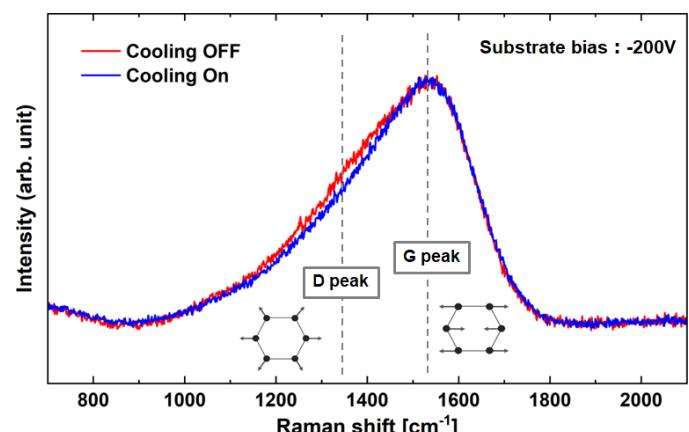


Fig. 5 Comparison results of Raman spectra in cooling ON and OFF conditions