

大電力パルススパッタリング法による
ミリメートルスケール細孔内壁面への
機能性薄膜形成に関する研究

2023年2月

小宮 英敏

東京都立大学

大電力パルススパッタリング法によるミリメートルスケール細孔内壁面への機能性薄膜形成
に関する研究

目次

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	管状構造物内壁面へのコーティング技術に関する研究動向	3
1.2.1	化学気相蒸着法 (CVD 法)	3
1.2.2	物理気相蒸着法 (PVD 法)	3
1.2.3	プラズマイオン注入・堆積法 (PBII&D 法)	7
1.2.4	イオン化物理蒸着法 (I-PVD 法)	9
1.3	数ミリメートルスケール内径の管内壁面成膜における課題	11
1.3.1	既存の成膜技術における課題	11
1.3.2	スパッタ粒子の弾道輸送および拡散輸送	12
1.3.3	プラズマシースとその厚み	14
1.3.4	シース厚みと管状構造物の内径寸法	17
1.3.5	イオン化粒子と中性粒子の同時輸送：本研究における位置づけ	19
1.3.6	細孔内壁面成膜に影響を及ぼす因子	20
1.4	大電力パルススパッタリング法 (HiPIMS 法)	22
1.4.1	HiPIMS 法の原理	22
1.4.2	HiPIMS 法による被覆膜の特徴	26
1.4.3	HiPIMS 放電の特徴および本研究における位置づけ	27
1.4.4	HiPIMS 法による細孔内壁面成膜	29

1.5	本研究の目的と意義.....	30
1.6	本論文の構成.....	32
	参考文献.....	35

第2章 中性スパッタ粒子の輸送によるアルミニウムおよびチタンの細孔内壁面膜成長..... 42

2.1	緒言.....	42
2.2	実験方法.....	43
2.3	結果と考察.....	46
2.3.1	成膜速度分布.....	46
2.3.2	膜断面構造.....	53
2.3.3	スパッタ粒子の運動方向分布.....	61
2.4	まとめ.....	72
	参考文献.....	74

第3章 イオン／中性混合スパッタ粒子の輸送によるチタンの細孔内壁面膜成長..... 77

3.1	緒言.....	77
3.2	実験方法.....	78
3.3	結果と考察.....	80
3.3.1	プラズマ特性.....	80
3.3.2	成膜速度分布.....	82

3.3.3 膜断面構造.....	93
3.4 まとめ.....	97
参考文献.....	99

第4章 TiAl合金ターゲットを用いた実プロセス条件下における 細孔内壁面成膜1：基板バイアス電圧の影響..... 102

4.1 緒言.....	102
4.2 実験方法.....	103
4.2.1 成膜方法.....	103
4.2.2 薄膜の特性評価.....	106
4.3 結果と考察.....	107
4.3.1 プラズマ特性.....	107
4.3.2 成膜速度分布.....	107
4.3.3 膜断面構造.....	113
4.3.4 化学組成比.....	120
4.4 まとめ.....	124
参考文献.....	126

第5章 TiAl合金ターゲットを用いた実プロセス条件下における 細孔内壁面成膜2：圧力の影響..... 129

5.1 緒言.....	129
5.2 実験方法.....	130

5.2.1	成膜方法	130
5.2.2	薄膜の特性評価	132
5.3	結果と考察.....	133
5.3.1	プラズマ特性.....	133
5.3.2	成膜速度分布	137
5.3.3	膜の化学組成比	141
5.3.4	膜の結晶構造.....	145
5.3.5	機械的特性.....	148
5.4	まとめ.....	150
	参考文献.....	152

第6章 細孔内壁面成膜のマイクロ金型への適用..... 155

6.1	緒言.....	155
6.2	実験方法	156
6.2.1	成膜方法	156
6.2.2	薄膜の特性評価	158
6.2.3	マイクロ円形絞り加工試験.....	159
6.3	結果と考察.....	161
6.3.1	膜断面構造, 表面形態および化学組成比.....	161
6.3.2	機械特性	166
6.3.3	マイクロ絞り加工.....	171
6.4	まとめ.....	175
	参考文献.....	177

第7章	結論	179
7.1	纏め.....	179
7.2	本研究の意義.....	182
7.2.1	学術面	182
7.2.2	工学面	183
7.3	課題および今後の展望	183
7.3.1	学術面	183
7.3.2	工学面	185

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

機械工学，化学工学，生物工学など幅広い分野において，産業用部品のさらなる高機能化を実現するために，チューブ，パイプ，シリンダーなど管状構造物の内壁面に対する表面改質への要求は増大している．例えば，タングステンカーバイド（WC）やダイヤモンドライクカーボン（Diamond Like Carbon：DLC）などによる内壁面保護膜は，スリーブベアリングの摩擦低減用途として用いられている．石油やガスのパイプラインの内壁面は，プラスチックやセラミック製の保護膜によって摩耗や腐食から保護されている．機械部品や圧力容器の内部にはひずみゲージが設置されており，過度の応力による損傷の防止を可能にしている．

特に近年では，金属部品の内径はミリメートルないしサブミリメートル単位まで微細化しており，耐摩耗性や耐腐食性¹⁾，親疎水性²⁾，あるいは生体適合性³⁾など種々な機能をこれらの部品の内壁面に施す技術が強く求められている．それにもかかわらず，これまでに産業面における需要がそれほど大きくなかったこと，当該寸法領域の管状構造物内壁面に対する制御された表面改質は困難であるという一般認識が広く存在していることなどから，内径数ミリメートルの管内壁面成膜に対するコーティングの研究事例はわずかである．そこで本研究では，数ミリメートルスケールの入口寸法を有する管状構造物の内壁面に対して，優れた特性を有する多種多様な薄膜を均一にコーティングすることを最終目標として，イオン化物理蒸着法（Ionized-Physical Vapor Deposition：I-PVD）のひとつである大電力パルススパッタリング法（High-Power Impulse Magnetron Sputtering：HiPIMS）を用い，細孔内部におけるスパッタ粒子の輸送挙動と内壁面薄膜成長との関連性およびそれらに影響を及ぼす因子の解明を研究目的とした．

適用対象例として、本研究ではマイクロフォーミング用途金型の耐摩耗性コーティングに着目した。金属プレス加工分野において加工寸法をサブミリメートル単位まで微細化した技術として知られているマイクロフォーミング技術⁴⁾においては、サブミリメートルからマイクロメートルスケールの寸法を有する精密部品の量産コスト低減のために⁵⁾、工具寿命の向上すなわち高い耐摩耗性や加工粉の耐凝着性を有する金型が強く求められている⁶⁾。加工回数の増加に伴う被加工材の凝着やマイクロ金型表面の摩耗によって、成形精度は著しく低下する⁷⁾。工業的に大量生産で要求される加工回数の目安は10万ショットと言われているが、例えばマイクロパンチング加工においては、ミクロンオーダーの精度で穴を開けることが可能なのは1万ショットまでと言われている⁸⁾。また、劣化した金型を交換するたびに新しい金型を精密に位置決めするためには時間を要し、この時間は全作業時間の大部分を占めていることから、工具のコスト面だけでなく加工装置の稼働時間の観点からも、被加工材に対する高い耐摩耗性あるいは耐凝着性を実現する高性能マイクロ金型の開発への要求は高い。上記の表面機能を実現するためのコーティング膜は、硬さが大きく、管内壁面に対して後研磨が不要となるサブミクロン以下の表面粗さを有し、膜厚やその他膜特性が深さ方向に対して均一であることが求められる。現在、金型表面への硬質膜被覆用途として主に用いられているアークイオンプレーティング法（AIP法）では、アーク放電発生による膜表面の窪みや、蒸着源から生じる微粒子の付着による突起が原理的に生成するため、AIP法を内径数ミリメートルの管内壁面成膜に適用することは困難であり、マイクロ金型など細孔を有する金型表面への硬質膜被覆技術は強く求められている。

管状構造物の内壁面に対しては、内径の寸法に応じてこれまで様々なコーティング手法が試みられてきた。次節に内壁面コーティング技術の研究動向を記す。

1.2 管状構造物内壁面へのコーティング技術に関する研究動向

1.2.1 化学気相蒸着法（CVD 法）

これまでに、化学気相成長法（CVD 法）を用いた管状構造物内壁面へのコーティング技術に関する研究は数多く報告されている。例えば、管内壁面に対して DLC^{9,10)}、炭化水素³⁾あるいはフッ素樹脂¹¹⁾などが CVD 法にてコーティングされている。サブミリメートルスケールの内径寸法を有する細管内壁面への成膜を目的としてマイクロ波プラズマ CVD 法が開発されており、DLC の成膜例が報告されている¹²⁾。CVD 法による微細加工金型への適用例としては、花田らによる DLC 被覆マイクロ金型の作製¹³⁾や、Yang らによるパルスプラズマ化学気相成長法（CVD 法）を用いた DLC 被覆マイクロ押し出し金型への適用⁹⁾が報告されている。しかしながら、多くの CVD プロセスでは化学的に危険性の高い前駆体ガスを使用するため、安全性を確保するための設備、習熟度の高い作業者を必要とする。また、薄膜構成物質の原料を気体にする必要があるため、原子量の比較的小さい物質が原料として主に使用される。成膜時に要するプロセス温度は 200～1000 °C と高いことから、使用可能な基板やコーティング材料に制約が生じる¹⁴⁾。さらに、窒化チタンアルミニウムのように多成分からなる材料については、得られるコーティング膜の化学量論比の制御は困難である¹⁵⁾。これらの課題は CVD 法の原理に基づくものであり、改善に向けて多くの研究がなされているが完全な解決には至っていない。

1.2.2 物理気相蒸着法（PVD 法）

PVD 法による薄膜の成膜は、多くの産業分野で広く利用されている。最新のマグネトロンスパッタリングプロセスでは、金属、合金、セラミック、有機高分子の薄膜を様々な材質で作製された基材に成膜すること可能である。そのために、金属加工産業、医工学材料、光学または電気電子部品など幅広い分野においてコーティング手法として使用されている。高硬度、耐摩耗性、耐腐食性、低摩擦性などの機械的特性だけでなく、光学的・電気的特性、

装飾色およびそれらを組み合わせた特性を有する優れたコーティングの需要が高まっている。PVD法においては、膜原料であるターゲット材と基材との位置関係が成膜状態に大きく影響を与える。経験的に、管状構造物の内壁面に成膜可能な最大深さは、管の内径と同程度の寸法とされている¹⁶⁾。また、細孔内壁面の深さ方向における膜質の均一性を高めることは一般的には困難とされている¹⁷⁾。従ってPVD法による成膜方法の確立にはさらなる検討が必要である¹⁸⁾。しかしながら、PVD法においてはCVD法で見られる欠点は存在しないことから、これまでに様々な工夫がなされてきた。

1970年代後半に行われた初期の実験では、長さ1 m、内径120 mmの管内壁面を成膜するため、同軸方向に棒状電極を挿入することで、これをdcMS法におけるスパッタリングタ

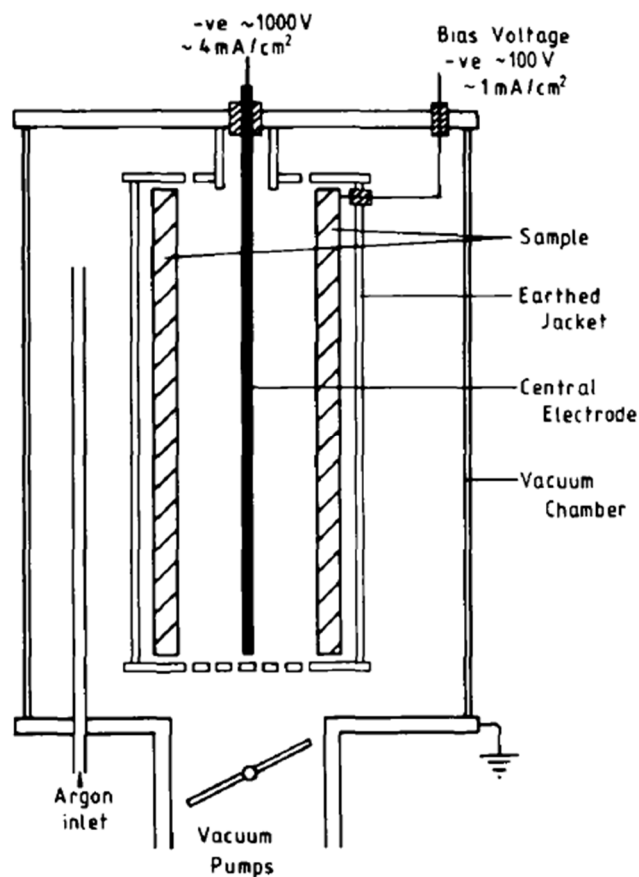


Fig. 1.1 A Schematic diagram of the deposition apparatus, showing the coaxial central electrode composed of the coating material, which forms the extended sputter source¹⁸⁾.

ターゲット材として使用できることが示された¹⁹⁾。模式図を **Fig. 1.1** に示す。近年では、非蒸発型ゲッターコーティング用途として内径 15 cm 以上の寸法を有する管内部にスパッタターゲットを挿入し、Zr, TiZrV 膜を内壁面に成膜する研究が報告されている^{20,21)}。本手法を用いた研究は、膜内部応力、膜の密着性、成膜速度などに課題を有することから、これらの改善を目的とした研究が行われている²²⁻²⁵⁾。

他方、円錐形あるいは円柱頂部を斜めに切り欠いた形状のスパッタターゲットを管状構造体内部の中心軸に沿って移動・回転させながら、ターゲット材にイオンビームを照射することで、管内壁面の成膜を可能にする手法がある^{26,27)}。なお、ターゲット材にイオンビームを照射してスパッタリングする手法は、一般的にイオンビームスパッタリング法 (IBS 法) と呼ばれている。管内壁面への成膜方法の模式図を **Fig. 1.2** に、成膜装置の模式図を **Fig. 1.3** にそれぞれ示す。円錐形ターゲットは内径 15 mm 以下の管内壁面、切り欠きターゲットは内径 15 mm 以上の管内壁面に対して適用されている²⁷⁾。本手法を用いることによって、内径 8~20 mm を有する管内壁面に対して耐摩耗性や耐腐食性を目的としたコーティング例が報告されている^{26,28-30)}。

ターゲット材を管状構造体の内部に挿入した状態で、あるいはさらに移動・回転させながら成膜を行う上記の各種成膜法は管状構造体内壁面に対する PVD 法として有用である。しかしながら、管内径が小さくなるにつれてターゲット材の加工精度および成膜時の配置精度

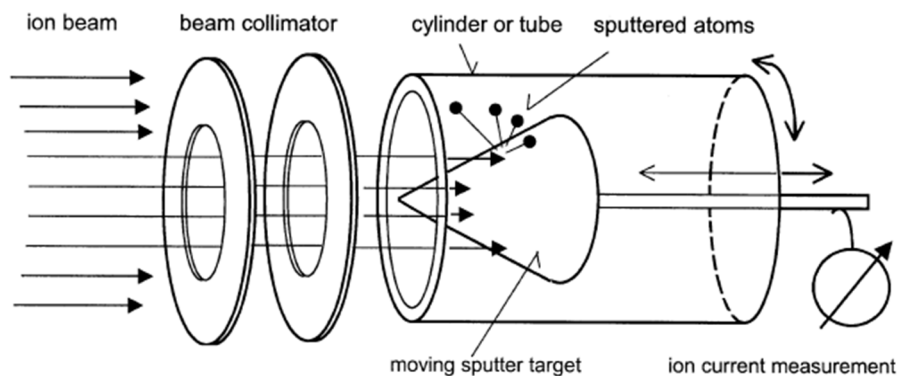
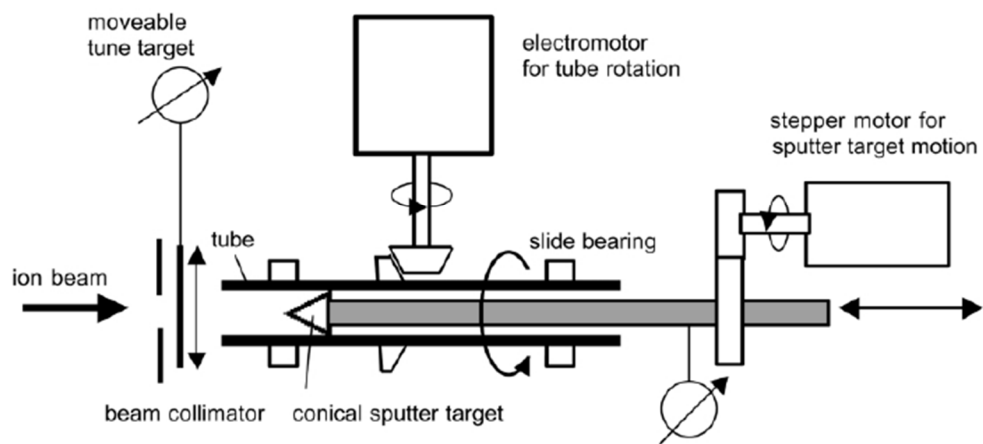
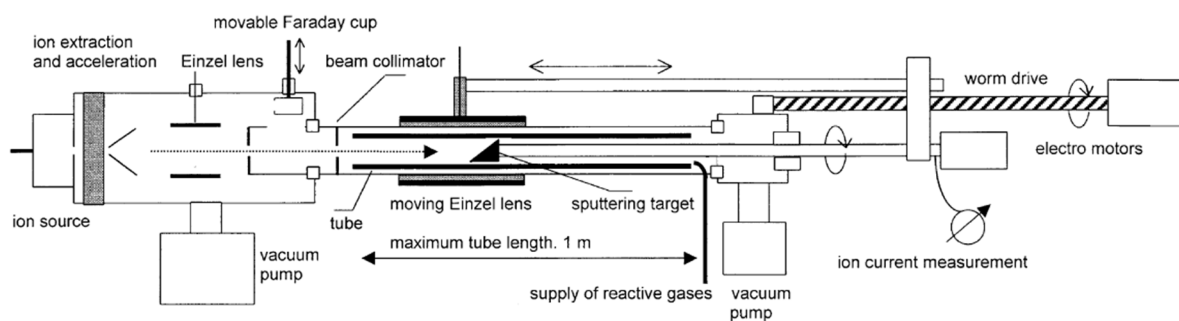


Fig. 1.2 Schematic presentation of tube inner wall coating²³⁾

に対する要求が高くなるため，対象となる管内径はセンチメートルオーダーを有するものが主であり，内径 5 mm 以下の管内壁面に対する成膜は困難である．



(a) Conical sputter target



(b) Elliptical sputter target

Fig. 1.3 Schematic images of set-up for beam sputter coating the inner wall of tubes²⁴⁾. (a) the sputter target is conical, the tube rotates. (b) the sputter target is elliptical and rotates.

1.2.3 プラズマイオン注入・堆積法 (PBII&D 法)

PBII&D 法を用いた管状構造物内壁面への成膜の試みがこれまでに行われている。管状構造物の内部に円筒ロッド形状の、あるいは底面に円錐形のスパッタ材を配置し、放電によって発生したプラズマ中に基材が浸されることによって管内壁面への成膜が行われる^{31,32)}。成膜方法の模式図を **Fig. 1.4** に示す³²⁾。管内部の全体に渡ってプラズマを発生させることによって、内壁面全体の成膜を行うことが可能となる。この方法によって、例えば内径 10 mm の内壁面に 40Cr 合金膜³³⁾や DLC 膜および TiN 膜を³¹⁾、内径 15 mm の内壁面に ZrO_xN_y 膜³²⁾、を施した報告がある。

管内径が小さくなると管内部にプラズマが発生しなくなるため、プラズマシースを利用した PBII&D 法による成膜方法が提案されている。管状構造物の底面に円錐形のターゲット材

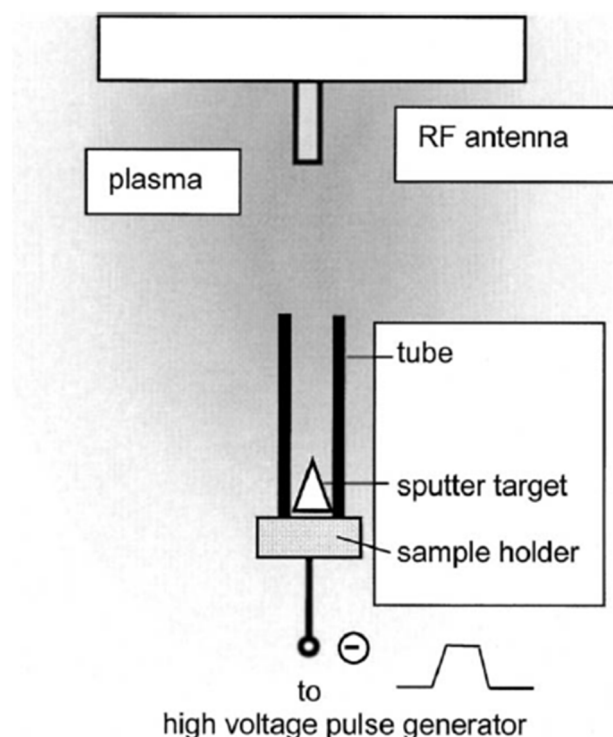


Fig. 1.4 Schematic image of experimental set-up for inner wall of tubes by PBII&D²⁹⁾.

を配置し、プラズマ内のイオンをプラズマ外周に形成されるプラズマシース内で加速させて管底部のターゲット材に衝突させることで内壁面に成膜される (Fig. 1.5)²⁹⁾. この方法を用いて、内径 12 mm ないし 20 mm の寸法を有する管内壁面に対して Si, Nb, Pt を成膜した報告がある²⁹⁾.

PBII&D 法を用いた管状構造物内壁面への成膜では、ターゲット材あるいは基材の回転や移動は行われませんが、管内部の全体あるいは部分的にターゲット材が挿入される点では 1. 2. 2 で示した PVD 法と同様であり、内壁面の膜均一性がターゲット材から放出される膜材料の放出角度分布に大きく影響されるため、ミリメートルオーダーの内径寸法を有する細管内壁面に対する成膜は困難である.

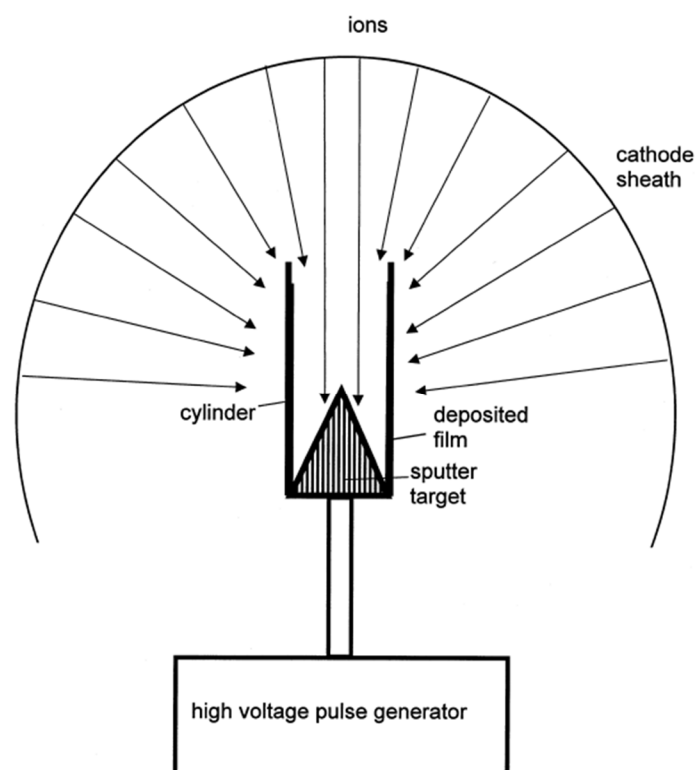


Fig. 1.5 Schematic image of the PBII&D process using cathode sheath: ions from the sheath enter the cylinder and impinge onto the sputter target. A film grows on the adjacent inner walls of the cylinder²⁶⁾.

1.2.4 イオン化物理蒸着法 (I-PVD 法)

中性粒子よりもイオン化粒子のほうがスパッタ粒子フラックス中の存在比が大きい PVD 法を I-PVD 法と称する^{34,35)}。一般的に幅広く用いられている直流マグネトロンスパッタリング法 (dcMS 法) は、スパッタリングされた粒子のごく一部のみがイオン化され、粒子の大部分は中性である³⁶⁾。プラズマに浸された基材表面付近には、プラズマシースと呼ばれる正に帯電した薄い層が形成される。このシース領域に入ったイオン化粒子は、シース内部の電位差によって生じた電場によってその運動方向が基板に対して垂直方向となりかつ加速される。また、基板にバイアス電圧を印加することによっても、基板に到達するイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーを制御することが可能である。これに対して中性粒子は、粒子同士の衝突によって運動方向およびエネルギーが変化するものの、基板に対してはランダム方向から入射して堆積する。すなわち、中性粒子の運動方向を制御することは難しいが、イオン化粒子は電場によって運動方向および運動速度を制御することが可能である。模式図を Fig. 1.6 に示す³⁷⁾。

I-PVD 法の開発は、マイクロエレクトロニクス産業の急激な発展によって寸法がサブミクロンスケールまで小さくなった半導体集積回路 (IC) そのトレンチやビアに金属層や拡散バ

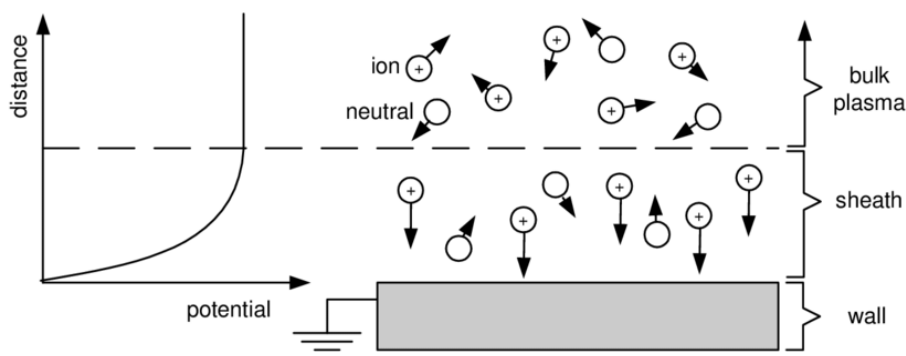


Fig. 1.6 Ion in the plasma happen upon the plasma sheath, where they are accelerated to the wall (i.e., substrate). Neutral particles move randomly and are not accelerated.³⁴⁾

リア層を成膜する必要性から始まった³⁸⁻⁴⁰⁾。イオン化粒子の運動方向は堆積前にコリメートされることを利用して、集積回路基板上に形成された深く狭いトレンチやビアの底に成膜が行われた^{41,42)}。I-PVD法のひとつであり、ターゲットと基材との間に高周波コイルを設置して高密度な誘導結合プラズマを形成させるイオン化金属プラズマ成膜法（IMP法：Ionized Metal Plasma deposition）^{39,40,43)}を用い、さらに基板バイアス電圧を制御して底部に入射したスパッタ粒子を反跳させることにより、トレンチやビアの内壁面全体の成膜が実現されている⁴⁴⁾。トレンチ内側面に対する底部反跳粒子によるCu成膜の代表例を**Fig. 1.7**に示す。

IC作製におけるIMP法を用いたビア内壁面への成膜には、入口寸法がサブミクロンオーダーの寸法を有すること、ビアには底面が存在することを利用する点が特徴的である。従って、底面が存在しない管状構造物の内壁面成膜においては底面からの反跳粒子を利用することはできない。

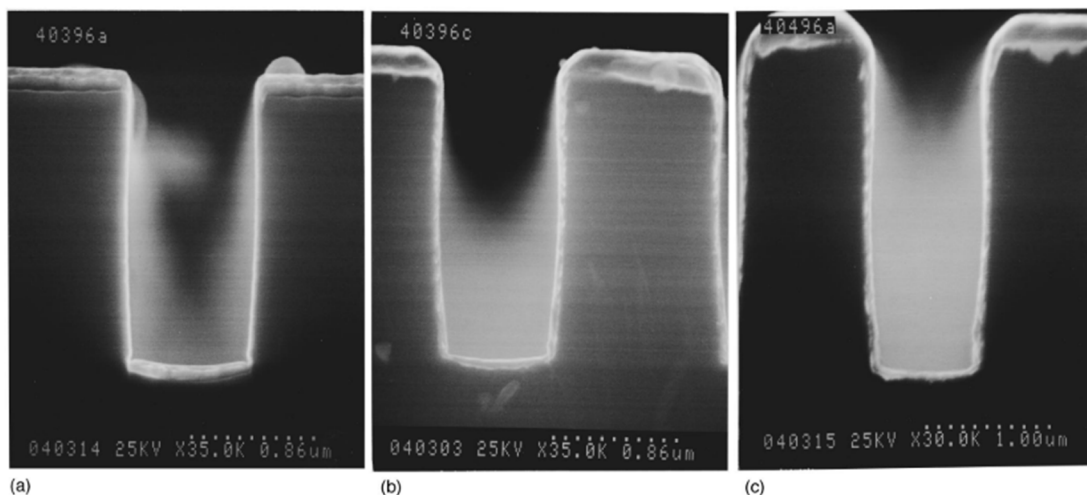


Fig. 1.7 Cross-sectional SEM images of Cu film on a trench structure made of etched SiO₂ on Si deposited by an ionized magnetron sputter deposition process. The applied bias voltages are (a) 12, (b) 50, and (c) 100 V.⁴⁰⁾

1.3 数ミリメートルスケール内径の管内壁面成膜における課題

1.3.1 既存の成膜技術における課題

前節で述べた管内壁面への成膜技術に関する研究動向の纏めを **Table 1.1** に示す。CVD 法は原料ガスを管内部に流すことによって内壁面の成膜を行うため、本研究において対象対象である数ミリメートルスケールの内径寸法を有する細管の内壁面に対しても、成膜自体は可能と推察される。しかしながら、1.2.1 項で述べたように手法そのものに起因する欠点が複数存在しており、それらは完全な解決には至っていないことから、PVD 法および I-PVD 法による成膜技術の開発に大きな期待が寄せられている。他方、各種 PVD 法による既存の管内壁面成膜技術を見ると、いずれもターゲット材を管内部に設置している。内径数ミリメートルの管内部に対しては寸法精度、位置精度の観点からそのままの適用は困難である。I-PVD 法を用いた成膜法ではターゲット材は外部に設置しているが、ターゲットから放出されたイオン化スパッタ粒子が管底面で反跳することを利用して内壁面に成膜することから、管底面が存在しかつ内径寸法がミクロン以下の極微小寸法の場合に限られる。以上より、既存の成膜手法はいずれも、本研究対象である内径数ミリメートルの管内壁面成膜にそのまま

Table 1.1 Existing film deposition techniques on inner-wall surface of tubes.

	CVD	dcMS	PVD IBS	PBII&D	I-PVD IMP
膜原料の 輸送方法	管入口から、 気体分子の熱拡散	管内部同軸上、棒 状ターゲットからの 放出	管内部、 移動する 円錐状ターゲット からの放出	管底部、 円錐状ターゲット からの放出	管外部から 入口面に対して垂直 方向に入射
適用内径	4 mm~数十cm	6 mm~ 数十 cm	8 ~ 数十 mm	12 ~ 数十 mm	< 1 μm, 底部あり
成膜温度	200~1000°C	100~500°C			
適用基材	高融点金属・合金、 セラミックス	鉄鋼，非鉄金属，軽金属，セラミックス，高分子材料			
膜原料	気体 (有機金属化合物)	固体 (金属，金属酸化物， 金属窒化物，有機化合物)			
課題	<ul style="list-style-type: none"> 安全設備が必要 膜の材種、基板材料に制約あり 膜の化学量論比制御は困難 	<ul style="list-style-type: none"> 管内部に対するターゲット材の位置合わせ精度 	<ul style="list-style-type: none"> ターゲット材の寸法、形状精度 	<ul style="list-style-type: none"> 成膜可能な管の長さに制限あり ターゲット材の寸法、形状精度 	<ul style="list-style-type: none"> 底部が存在する管にのみ適用可能 反跳粒子による成膜が可能な寸法領域に限定

適用することができない。そこで本研究では、管外部に設置したターゲットから放出されたスパッタ粒子の運動方向を制御することによって内径数ミリメートルの管内壁面に成膜することを検討した。

1.3.2 スパッタ粒子の弾道輸送および拡散輸送

放電ガス粒子の衝突によってターゲットから放出され、基材表面に入射するスパッタ粒子には、高いエネルギーを有し気体原子を弾き飛ばしながら輸送される弾道的粒子と、周囲と熱平衡状態にあり周囲の気体原子と相互に衝突しあってランダム・ウォークしながら輸送される拡散的粒子に区分することができる⁴⁵⁾。弾道的粒子には、イオン化粒子および一部の高いエネルギーを保持した中性粒子が、拡散的粒子には大部分の中性粒子が該当する。弾道的粒子はターゲット表面から基板上に直進的に輸送されるのに対して、拡散的粒子は基板上にランダム方向から輸送されることから、細孔内壁面に対して堆積可能な位置はそれぞれの粒子で互いに異なる。スパッタ粒子の輸送挙動に基づく区分と細孔内壁面における堆積位置分布との関係を **Fig. 1.8** に模式的に示す。一般的なスパッタリング成膜プロセスで採用されているターゲット-基板間距離 (TS 距離) においては、基板上に到達して成膜状態に大きな影響を与える弾道的粒子は主にイオン化粒子であることから、イオン化粒子と中性粒子の間では細孔内壁面への堆積位置分布は異なる可以考虑することができる。さらにイオン化粒子は、基材表面とプラズマ領域との間に生じるシースの厚みと形状から推定すると、内径数ミリメートルの細孔入口面に対してほぼ垂直方向に入射すると考えられる。イオン化スパッタ粒子の運動方向とシース厚みおよびその形状との関係については次節に詳しく述べる。中性粒子のみを用いて内径数ミリメートルの細孔内壁面成膜を実施した場合は、スパッタ粒子は主に入口付近に堆積し、かつ深い位置への堆積は困難であると予想される。これに対して、イオン化粒子を用いて内径数ミリメートルの管内壁面成膜を実施した場合は、多くの粒子は管内壁面に対して平行方向に運動することから、入口に近い深さにおける堆積量は中性粒子を用いた場合と比べて少なくなることが予想されるが、深い位置においてはイオン化粒子の方

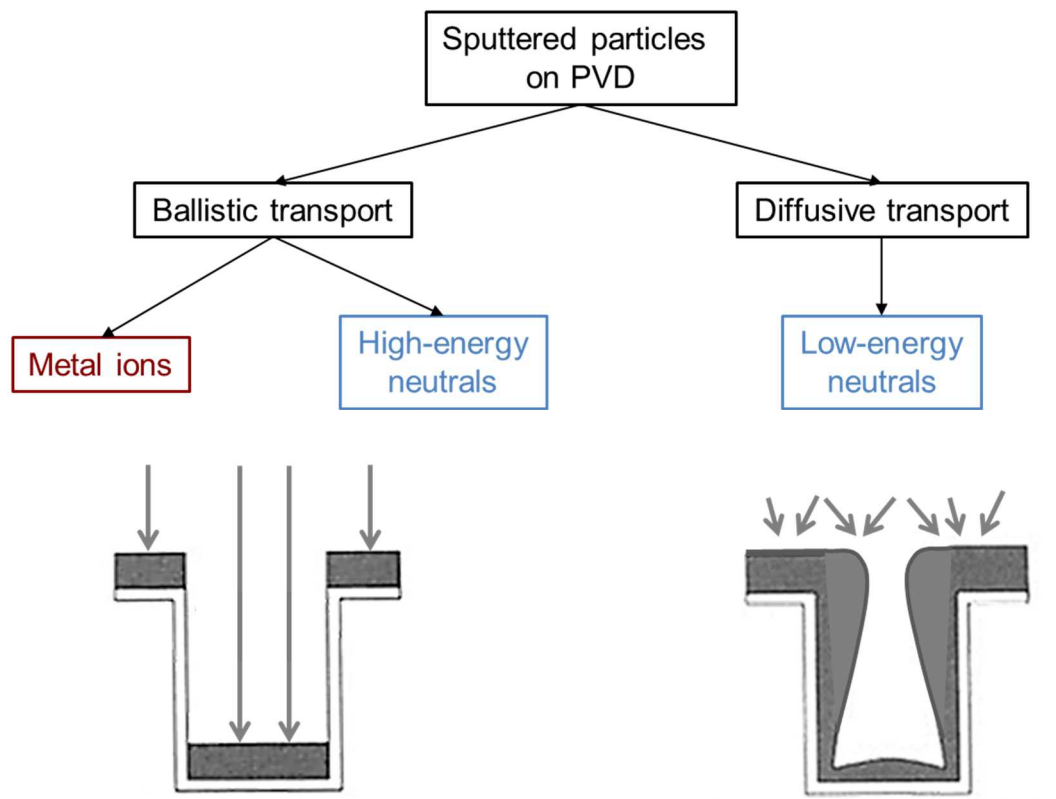


Fig. 1.8 Schematic image of sputtered thin-film coverage using ballistic deposition flux or a diffusive deposition flux.

が中性粒子よりも到達する頻度が大きいと言えるので、中性粒子のみでは達成不可能な深さへの内壁面成膜はイオン化粒子を用いることで可能になると推定される。加えて、中性粒子の運動エネルギーは周囲との熱平衡状態に等しく（「Maxwell-Boltzmann 分布」）成膜時におけるエネルギー制御は困難であるのに対して、イオン化粒子の運動エネルギーは基板バイアス電圧を変えることで制御可能であるために、成膜時における堆積状態の制御性は中性粒子のみの場合と比べてイオン化粒子を用いた方が向上する。

以上を踏まえて、本研究では、中性粒子とイオン化粒子の両方を含む流束を用いさらにスパッタ粒子束の運動方向および運動エネルギー制御を行うことによって、内径数ミリメートルの管内壁面に膜堆積状態の深さ方向均一性が従来よりも高い膜の成膜を目的とした。イオ

ン化粒子と中性粒子をともに含むスパッタ粒子束を用いて細孔内壁面成膜した場合に得られる細孔内壁面の堆積状態のイメージ図を **Fig. 1.9** に示す。

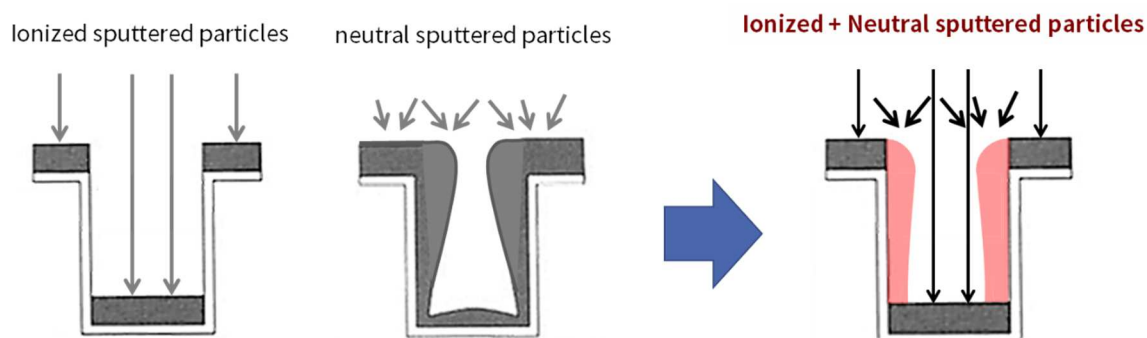


Fig. 1.9 The concept of inner-wall deposition with millimeter-sized hole entrance using the deposition flux including both ionized and neutral sputtered particles.

1.3.3 プラズマシースとその厚み

プラズマが真空容器をはじめ電極や基板などの固体に接すると、**Fig. 1.10**に示したように、その表面にプラズマシース (plasma sheath) と呼ばれる空間電荷層が形成される。特に管状構造物がプラズマに接している場合、シースの存在は内壁面に入射するイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーや運動方向に影響を与えることから、薄膜の成長において重要な因子である。一般に、プラズマの電子温度はイオン温度より高いので、軽くて速度の速い電子によって固体表面の電位 (ウォールポテンシャル) は、**Fig. 1.10**に示すように、プラズマに対して負になる。この電位はポアソン (Poisson) の式に従って形成され、イオンを加速するとともに電子を減速または反射する。したがって、この空間電荷層には、イオンが過剰となるイオンシースが形成される。すなわち、プラズマの内部の電気的中性を保つため

に、電子をはじめ負イオンを含めた負電荷の電流密度と正イオン電流密度とが等しくなるような電位勾配がイオンシースに形成されイオンを加速することになる。

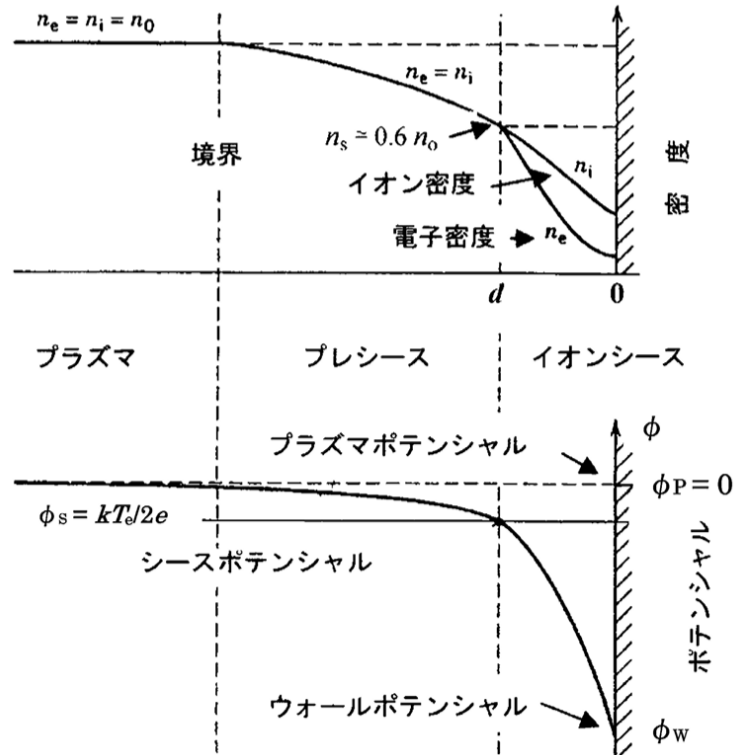


Fig. 1.10 Spatial distribution of ion density, electron densities, and potential in the pre-sheath and ion sheath formed between the plasma and the substrate (or wall).⁴⁵⁾

本項で特に重要となる定常プラズマシース（「Child シース」）の厚み d は、以下の式で記述される⁴⁶⁾。ただし m は電子の質量， M はイオンの質量をそれぞれ表す。

$$d = \frac{\sqrt{2}}{3} \exp\left(\frac{1}{4}\right) \left(\frac{M}{2.3m}\right)^{\frac{4}{3}} \lambda_D \quad (1.1)$$

ここで、 λ_D はデバイ長さ(プラズマ電位の遮蔽によって電氣的に中性ではない領域)を表し、以下の式により記述される。ただし n_e は電子密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電子が有する電荷、 k はボルツマン定数、 T_e は電子温度をそれぞれ表す。

$$\lambda_D = \left\{ \frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right\}^{1/2} \quad (1.2)$$

式(1.1)、(1.2)より、シースの厚みはデバイ長の数倍程度となる。たとえば、 Ar^+ では $d=3.5\lambda_D$ である。したがって、電子温度 T_e が高いほど、また電子密度 n_e が低いほどシースの厚みは増大することが分かる。一般的に、電子密度が大きくなるにつれてプラズマの電離度すなわちプラズマ中粒子のイオン化率は増大する。プラズマ中の電子温度および電子密度は、Langmuirプローブ法⁴⁷⁾を用いて測定することが可能であり、平面基板表面に生成されるシースの厚みは実験的に算出することができる。HiPIMS放電によって得られる典型的な値である電子温度 T_e が2 eV、プラズマ電位が20 eVの条件下において⁴⁸⁾、基

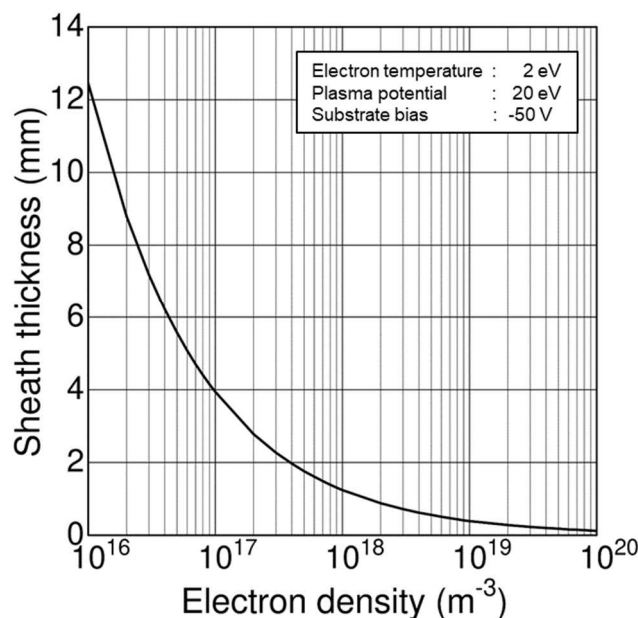


Fig. 1.11 Calculated sheath thickness as a function of a negative bias under an electron temperature of 2 eV, a plasma potential of 20 eV and a substrate bias of -50 V.

板バイアス電位が-50 V の場合に計算によって得られたシースの厚みと電子密度との関係を **Fig. 1.1 1** に示す^{49,50)}。HiPIMS 放電におけるプラズマ密度は $10^{18-19} \text{ m}^{-3}$ であることから、シース厚みは 1 mm 付近であることが分かる。

1.3.4 シース厚みと管状構造物の内径寸法

管状構造物の内壁面への成膜は、シース厚みの影響を大きく受ける。プラズマ特性および基材凹部の開口部寸法、深さがシース形状に及ぼす影響は、限られた条件下ではあるが実験的に調査されている⁵¹⁻⁵³⁾。細孔を有する基板とその周囲に形成されるシース形状との関係を **Fig. 1.1 2** に模式的に示す⁵⁴⁾。細孔内径がシース厚みと比べて十分に大きい場合は (**Fig. 1.1 2(a)**)、シースは細孔内壁面に沿って形成されるため、イオン化スパッタ粒子は細孔の深さによらず内壁面に対して垂直方向から入射する。これに対して、細孔内径がシース厚みと同程度 (**Fig. 1.1 2(b)**) あるいは細孔内径のほうが小さい場合 (**Fig. 1.1 2(c)**)、シースは細孔内壁面に沿って形成することができないため、細孔内壁面特に内側面に対するイオン化スパッタ粒子の入射方向および入射頻度は深さによって変化する。また、細孔内径が小さい場合、細孔入口面に入射するイオン化スパッタ粒子の運動方向は、細孔入口部分端面の形状に起因するシース形状変化の影響を受ける可能性が高い⁵⁵⁾。

一般的なスパッタリング等のプラズマプロセスにおけるプラズマシース厚みは、(1.1) 式および **Fig. 1.1 1** より数ミリメートル程度である。従って、管状構造物の内径がシースの厚みに近い数ミリメートルスケールの入口寸法を有する場合、管状構造体内部でのプラズマ形成は困難となり、構造体内壁面に沿ってプラズマシースが生成する可能性は極めて低い。前述した HiPIMS 法による放電にて得られる高電離プラズマを用いても、スパッタ粒子が内壁面に対して垂直入射する頻度は極めて小さくなることが予想される。

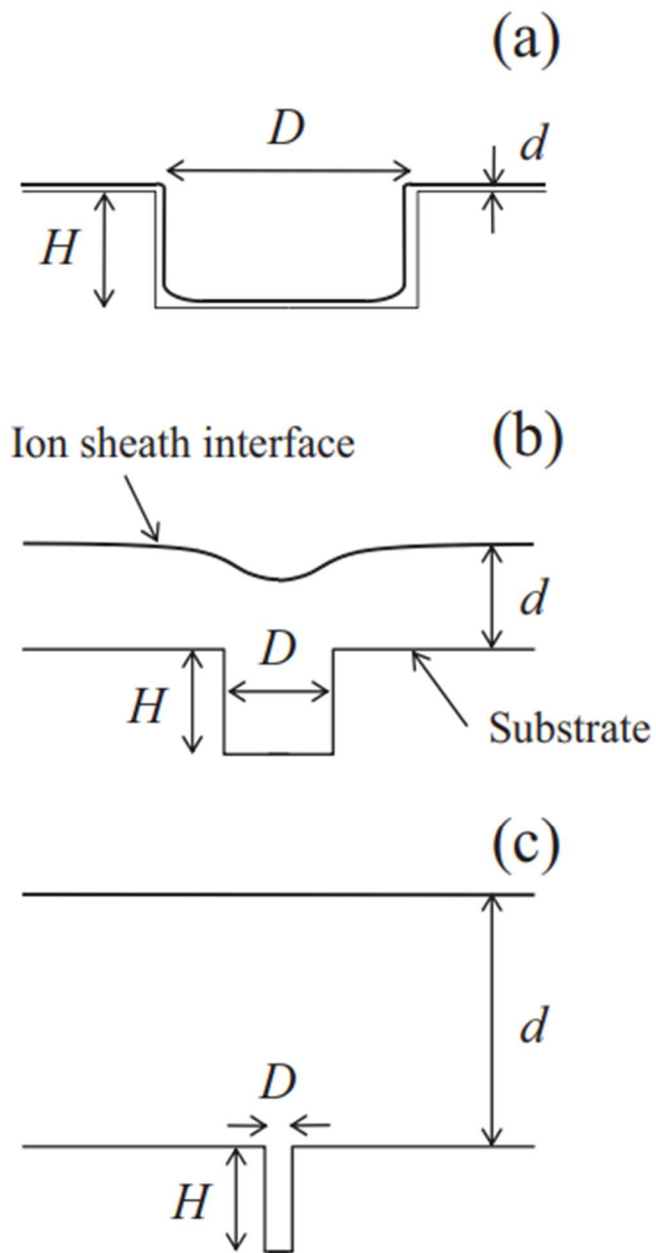


Fig. 1.1 2 Schematic images of generic sheath-plasma structure over a deep hole with diameter D and depth H ; (a) Sheath thickness $d \ll D$, (b) $d \approx D$, and (c) $d \gg D$.⁵¹⁾

1.3.5 イオン化粒子と中性粒子の同時輸送：本研究における位置づけ

イオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子をともに含むスパッタ流束を用いた管内壁面の成膜挙動に関しては、入口寸法 $0.5\ \mu\text{m}$ 幅、深さ $1.2\ \mu\text{m}$ の寸法を有するトレンチの内壁面および底面に対する Cu 堆積挙動が報告されている⁴²⁾。底面で反跳したイオン化スパッタ粒子が内側面成膜厚みに与える影響を述べており、中性粒子による輸送の影響が認められないイオン化率の下限を調査している。しかしながら、本報告はイオンと中性粒子の混合状態における議論はなされていない。また、マイクロメートルスケールの寸法を有する凹み部分に特有の現象に関する報告であり、本研究で対象とする数ミリメートルスケールの管状構造体内壁面は適用外である。これとは別に、弾道的に輸送される粒子と拡散的に輸送される粒子の輸送挙動を区別して取り扱った例として、基材に対して垂直方向に運動する粒子を選択的に堆積させるため、ターゲットと基材との間にコリメータを設置して成膜を実施した研究が報告されている。コリメータの幅や長さを変化させたときにサブミクロンスケールの入口寸法を有するトレンチ内壁面および底面の相対膜厚および成膜速度を調査している⁵⁶⁾。しかしながら、本報告ではトレンチに入射する粒子の入射方向選択性とトレンチ内壁面被覆状態との関係について議論されてはいるが、イオンと中性粒子の混合状態における成膜については議論されていない。以上の例で示したように、イオン化粒子と中性粒子あるいは弾道粒子をともに含むスパッタ流束に関する議論はこれまでにほとんどなされていない。

内径数ミリメートルスケールの管内部のスパッタ粒子輸送現象に関しては、細孔入口寸法がプラズマシース厚みに近い大きさであることから、入口寸法がイオン化粒子の輸送に影響を及ぼす可能性が高いにもかかわらずその輸送挙動は未解明である。また、当該寸法領域における入口寸法と管内部への中性粒子の輸送挙動との関係もまた未解明である。従って、内径ミリメートルスケールの管内部を輸送されるイオン化粒子、中性粒子、およびそれら両方を含む流束の輸送挙動および内壁面膜成長を調査し、当該寸法領域におけるこれらの特有性を明らかにすることは学術的に意義があると考えられる。

1.3.6 細孔内壁面成膜に影響を及ぼす因子

本研究では、中性粒子とイオン化粒子の両方を含む流束を用いることでスパッタ粒子束の運動方向および運動エネルギー制御を行い、内径数ミリメートルの管内壁面に成膜することを考えた。成膜に影響を及ぼす因子は、管内壁面に入射するスパッタ粒子の輸送挙動と堆積した粒子による膜成長に分けて以下に記す。

スパッタ粒子束の輸送挙動に及ぼす因子は、中性粒子とイオン化粒子とでは異なる。中性粒子の場合は管入口面に対する入射角度分布に大きく影響を受ける。入射角度分布に影響を及ぼす因子としては、ターゲット材から放出されるスパッタ粒子の放出角度分布、放出時の運動エネルギー分布、プラズマ内において粒子同士が衝突する頻度を表す平均自由行程、衝突を繰り返した後に熱平衡状態すなわち熱拡散によるランダム方向運動に移行するまでの平均移動距離を表す熱化距離が挙げられる。スパッタ粒子放出時における運動エネルギー分布はターゲット材すなわちスパッタ粒子の化学種によって異なり、平均自由行程、熱化距離は圧力、粒子化学種に依存する。これに対してイオン化スパッタ粒子の場合は、スパッタ粒子束中に存在するイオン化粒子の相対量および管入口面へ入射する際の運動エネルギー分布、シース厚みが挙げられる。スパッタ粒子束中に存在するイオン化粒子の相対量はプラズマ中におけるスパッタ粒子のイオン化率に依存し、運動エネルギー分布は基板電位すなわち基板バイアス電圧の影響を受ける。各因子を記した模式図を **Fig. 1.13** に示す。

膜成長に影響を及ぼす因子としては、膜の緻密性や結晶性に対しては内壁面に粒子が入射する際の運動エネルギー分布、入射角度分布およびスパッタ材化学種の融点が、膜中の化学組成比に対しては管内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布が挙げられる。

本研究では、上記の因子に着目してスパッタ粒子の輸送挙動と内壁面薄膜成長との関連性を明らかにすることを研究目的とした。

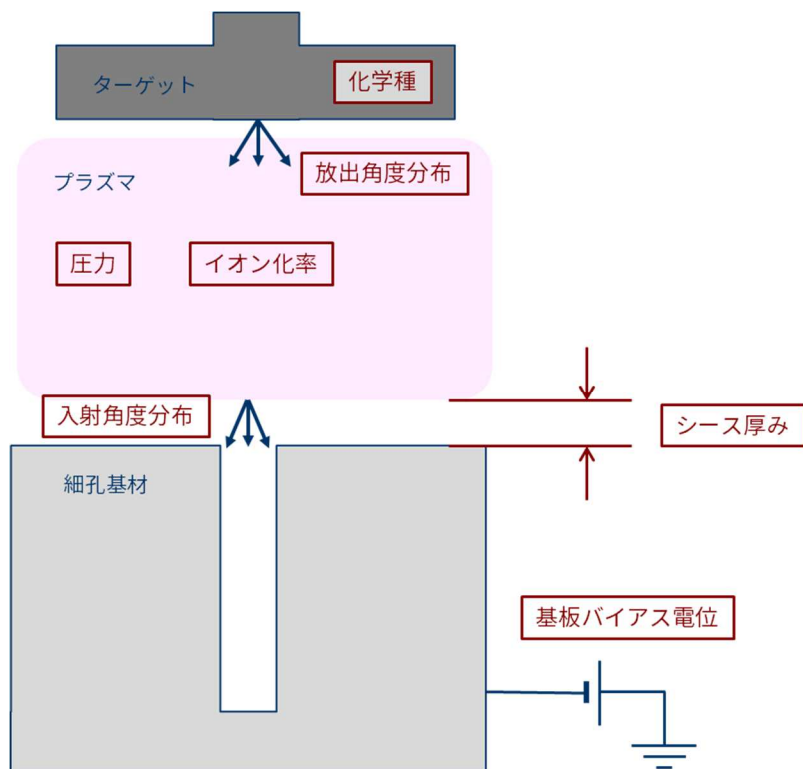


Fig. 1.13 Schematic image of deposition parameters for the inner-wall surface of millimeter-sized hole.

1.4 大電力パルススパッタリング法 (HiPIMS 法)

1.4.1 HiPIMS 法の原理

代表的な PVD 法であるマグネトロンスパッタリング法は、磁場で閉じ込められたグロー放電中の希ガスイオン（主にアルゴン：Ar）が原材料に衝突することによって、叩き出された原材料原子または分子を処理物に堆積させる方法であり⁵⁷⁾、1930 年代に Penning によって提案された⁵⁸⁾。装置構成の模式図を **Fig. 1.1 4** に示す⁵⁹⁾。通常は、叩き出す原材料(ターゲット)が陰極としての役割を担い、これに負の高電圧を印加する。その結果、真空容器内に存在する電子が正極側に移動し、その際に Ar 雰囲気ガスと衝突して電離反応を生じる。これにより発生した Ar イオンが高速で陰極に衝突し原材料を弾き飛ばす⁶⁰⁾。直流マグネトロンスパッタリング法 (direct current magnetron sputtering : dcMS) では、**Fig. 1.1 4** に示したようにターゲットへの電圧印加には直流電源が用いられており、ターゲットへ投入される電力は時間によらず一定となる。

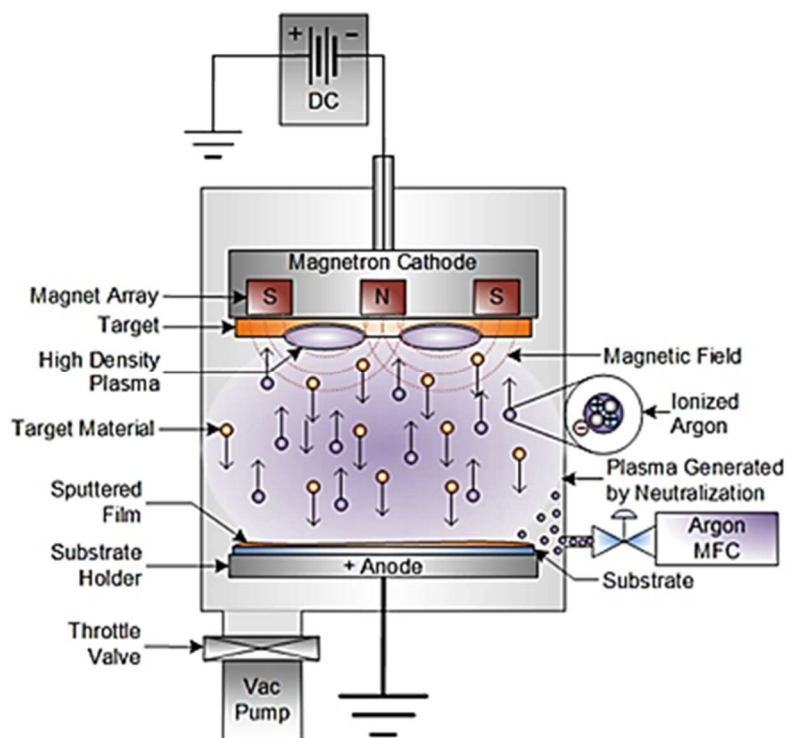


Fig. 1.1 4 Diagram of a representative magnetron sputtering

他方、電力を断続的に矩形波状に投入する直流パルススパッタリング法 (Pulsed-dc magnetron sputtering : P-dcMS) もまた用いられている。最大で 100 kHz 程度のパルス周波数の下、一回のパルスにつき数 ms の間ターゲットに対して電圧を印加する⁶¹⁻⁶³。本手法は、金属酸化物あるいは窒化物などの絶縁体の成膜においてアーキング発生を抑制できることが特徴的であり、例えば磁性体材料の成膜に適用した報告⁶⁴がある。

P-dcMS 法に対して、ターゲットと直流電源の間に大容量コンデンサ・インダクタンスと半導体スイッチにより構成されるパルスユニットを装備することで、1 kHz 以下の低いパルス周波数の下、一回のパルスにつき P-dcMS 法と比べて短い時間である数 10 ないし数 100 μ s 程度の間ターゲットへの電圧印加を可能としたのが、大電力パルススパッタリング法

(High-power Impulse Magnetron Sputtering : HiPIMS 法) である⁶⁵。スパッタリングされた材料を高い割合でイオン化するための方法として Kouznetsov, Macák らによって提案された^{66,67}。dcMS 法, P-dcMS 法, および HiPIMS 法それぞれについて、投入電力と時間との関係を Fig. 1.15 に模式的に示す⁶⁸。(a)~(c)それぞれにおいてターゲット (陰極) に印可された時間平均投入電力はほぼ同じである。

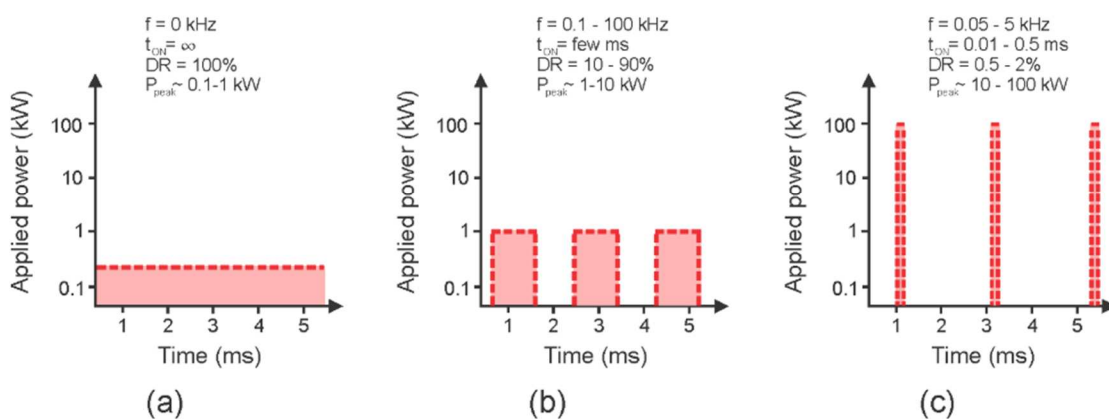


Fig. 1.15 Comparison of the temporal distribution of the applied power between (a)dcMS, (b)P-dcMS, and (c)HiPIMS. The quantities f , t_{on} , DR, and P_{peak} stand for repetition frequency, plasma on time, duty ratio, and peak power, respectively.⁵²⁾

HiPIMS 法においては、半導体スイッチがオフ(パルスオフ)の間にコンデンサは充電され、極めて短い時間である数 μs の間スイッチをオン(パルスオン)する間に充電電荷を開放することにより、プラズマ中に瞬間的に数 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ の大電力を投入することが可能となる。これによって、従来の dcMS 法と比べて 1000 倍、P-dcMS 法と比べて 100 倍となる 10^{19} m^{-3} 程度の高密度プラズマが形成され、アーク放電に匹敵するイオン化率が達成される⁶⁹⁾。Anders は、ピーク電力が時間平均電力と比べて 2 桁を超える大きさとなるパルススパッタリング法を HiPIMS 法と定義している⁷⁰⁾。HiPIMS 法における装置構成の模式図を Fig. 1.16 に示す。

$\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67}$ 合金ターゲット(寸法 $45 \times 7.5 \text{ cm}^2$)を用いて HiPIMS 放電を行った際の、印加電圧およびターゲット電流の代表的なパルス波形を Fig. 1.17(a) に示す⁷¹⁾。さらに、HiPIMS 放電中におけるプラズマ中の Ti の中性粒子(図中 $\text{Ti}(0)$)と荷電粒子((図中

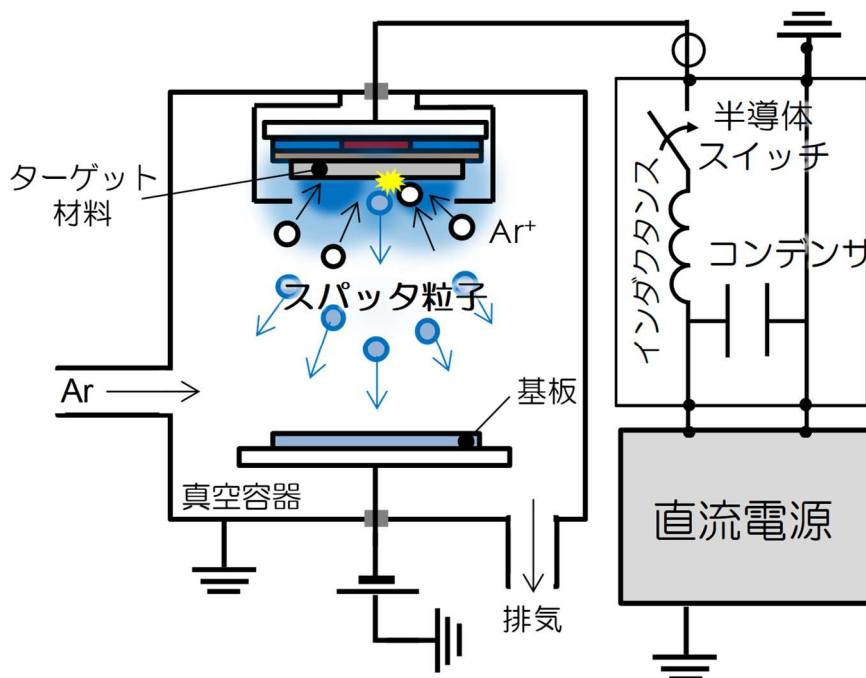


Fig. 1.16 Schematic image of sputtering deposition process and the diagram for HiPIMS.

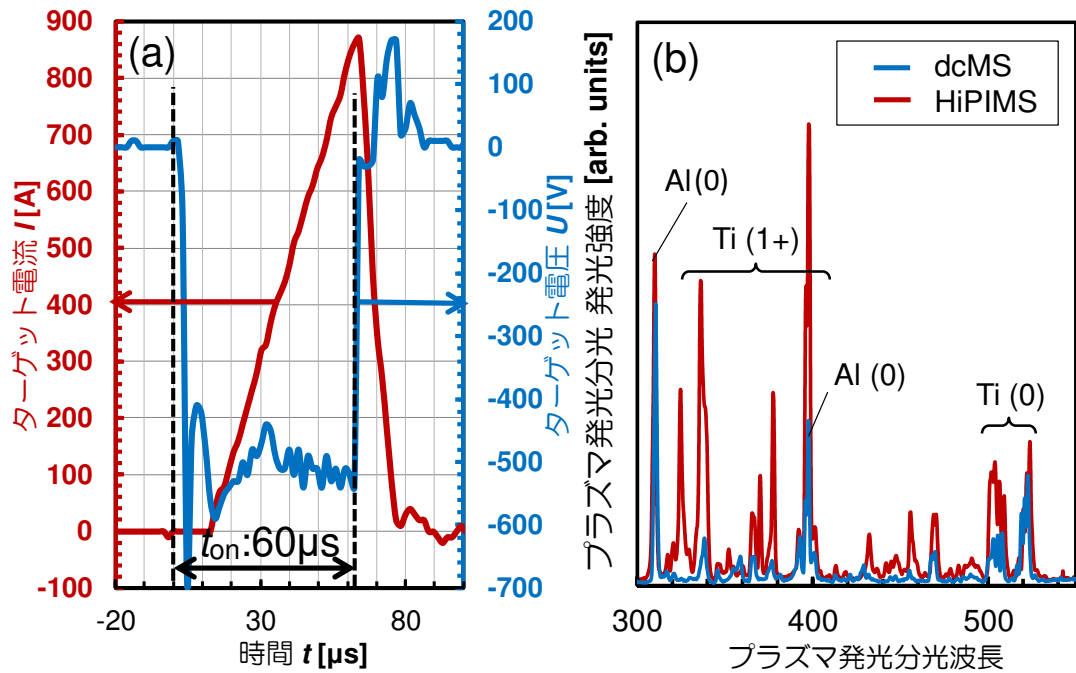


Fig. 1.17 (a) Representative cathode voltage and current waveforms measured during HiPIMS discharge under Ar atmosphere. (b) Time-averaged optical emission spectra of Ti in TiAl sputtering during HiPIMS and dcMS.⁵⁵⁾

Ti(1+)との相対的な存在比について、発光分光分析により dcMS 法と比較した結果を **Fig. 1.17 (b)**に示す。60 μs というごく短い時間のパルスを用いて 2.54 A/cm² という極めて高い電流密度（単位ターゲット面積当たりのピーク電流値で換算）を印加することによって、プラズマ中の電子密度が増大しスパッタ粒子である Ti のイオン化は促進されている様子が分かる。

1.4.2 HiPIMS 法による被覆膜の特徴

このような高いイオン化率を有するプラズマを用いて成膜することで、得られる薄膜は次項に示す4つの大きな特徴を有する；

膜の高密度化と平滑化

得られた皮膜をトライボコーティングとして適用する上で最も重要かつ代表的な膜特性として、膜の緻密さと平滑性が挙げられる。HiPIMS法は、従来のアークイオンプレーティング法（AIP法）⁷²⁾と同等のイオン化率を得られる上に同手法で課題とされるドロップレットが生じない点は大きな優位性となる。パルスのオン／オフ比（duty比）を小さくするほどピーク電流値は増大し、それに伴い膜内部は緻密化していく傾向を有することがAlamiらにより報告されている⁷³⁾。

高い密着性

HiPIMSプロセスは、当初は高いピーク電流により生じた高エネルギーイオンによる基板洗浄技術として注目を集めた。また、高イオン密度プラズマの生成によりターゲット材を構成する金属がイオン化されることで、反跳Arイオンによる膜欠陥の導入およびそれによる内部応力の抑制が生じるため、膜の破損・剥離が抑制され、その結果密着性向上に寄与する^{74,75)}。

三次元形状への付き回り性

従来のdcMS法ではスパッタ粒子のほとんどが中性粒子であるため、基板へ到達するまでの飛程は、スパッタ初期に与えられた運動方向に大きく依存する。これに対して、HiPIMS法ではプラズマ中で多くのスパッタ粒子がイオン化するために、スパッタ粒子の運動方向を基板周囲の電磁場によって容易に制御可能となる。例えば、壁面基板にバイアス電圧を印加することによって、基板に対して垂直方向からイオン化スパッタ粒子を入射させることが可能となるため、ターゲット材表面に対する成膜面の向きが成膜状態に及ぼす影響は、広く用

いられている dcMS 法に比べて小さくなる傾向を有する。三次元的に複雑な形状を有する基材に対しては、センチメートルスケールの入口寸法を有するトレンチの内壁面へのタンタル成膜や⁷⁶⁾、切削工具端面への窒化チタンアルミニウム成膜⁷⁷⁾の研究例が報告されている。

低い成膜温度

HiPIMS 法では、パルス印加時のピーク出力は高くなるものの、パルスオフ時は出力がゼロとなるため、トータルの平均出力としては従来の dcMS 法と比較して同程度となる。このような断続的な電力エネルギーの負荷によって、プロセス中のプラズマ電子温度および基板温度の上昇も断続的になるため、低温での成膜が可能となる⁷⁸⁾。このように HiPIMS プラズマを用いることにより低成膜温度でも優れた膜特性が得られており、低温焼戻し鋼や高分子材料等の基板材料の自由度が今後さらに高まることが期待される。

1.4.3 HiPIMS 放電の特徴および本研究における位置づけ

このような高密度プラズマの形成による高いイオン化率と併せて、従来技術にない本プロセスの特徴は、パルスを用いることで入力パラメータ群に新たに時間軸が追加されることである⁷⁹⁾。パルスオン/オフ時間の割合や周波数、そのパルスのオン/オフの切り替えに伴う、プラズマ特性の非定常的な過渡応答によりプロセス制御の柔軟性が生み出される。

HiPIMS 法では、パルス電圧のオフ時間に蓄電されたコンデンサ内の電荷をパルスオン時間にターゲットに印加する。ここでオフ時間を一定とし、パルス幅（オン時間）を短くしていくと、同じ時間平均投入電力をより短い時間内で解放するため、そのピーク電流値も極めて大きくなっていく。ピーク電流値が大きくなるにつれてプラズマ中スパッタ粒子のイオン化率は大きくなることから、HiPIMS 法を用いることによってイオン化したスパッタ粒子の存在割合を極めて大きくすることが可能であることを意味する。Fig. 1.18 (a)に Ar 雰囲気下で 6 インチの Ti ターゲットを用いた際の各種パルス幅におけるパルス電流波形の変化を示す⁸⁰⁾。400 W 一定の投入電力下でパルス幅を 1000 μs から 100 μs まで小さくするにつれ

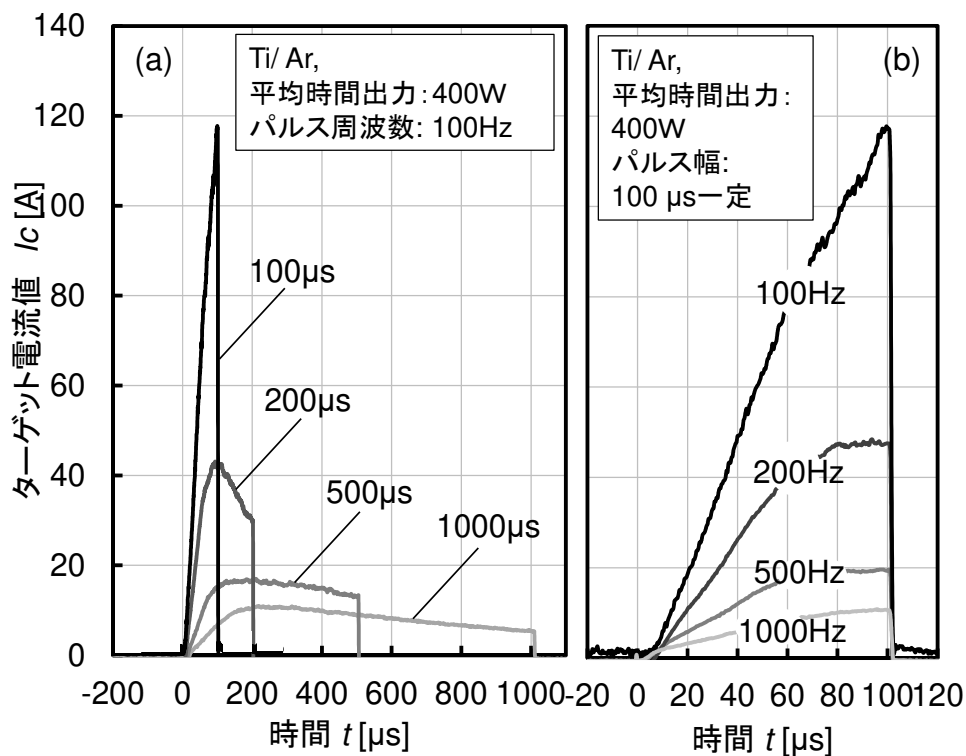


Fig. 1.1 8 Current pulse waveforms of measured in Ti sputtering during HiPIMS discharge under a constant mean power of 400 W⁷⁶⁾.

て、ピーク電流値が 10 倍程度まで増大している。一方、パルス幅以外にピーク電流値を制御する手法として、パルス周波数を制御する手段も挙げられる。上記と同様の構成で、パルス幅は 100 μs 一定の下で周波数を変化させた際のパルス電流波形の推移を **Fig. 1.1 8 (b)** に示す⁸⁰⁾。周波数を高くすることで、単位時間あたりの印加パルス数が増大するため、投入電力を一定とした場合、1 パルスあたりの投入電力が低下し、ピーク電流値が小さくなる。このようにパルス幅および周波数の調整により、ピーク電流密度の柔軟な制御が達成される。換言すると、パルス幅および周波数を調整することで、プラズマ中スパッタ粒子のイオン化率すなわちイオン化粒子と中性粒子の存在比率を制御することが可能である。

このように、スパッタターゲット（陰極）に印加されるピーク電流密度（単位ターゲット面積当たりのピーク電流値）の増大に伴って、プラズマ中の電子密度が増大していく。これ

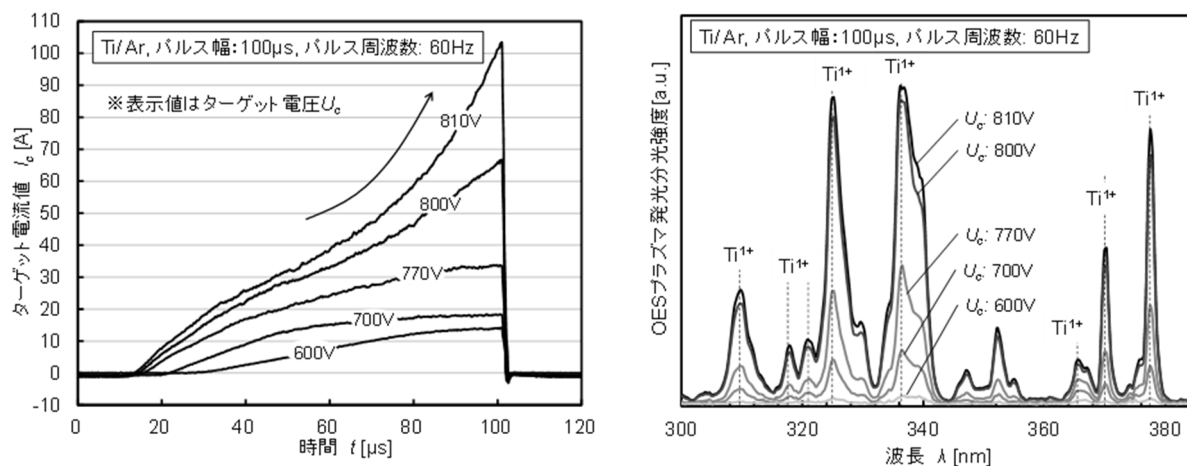


Fig. 1.19 Variation of (a) current pulse waveforms and (b) time-averaged optical emission spectra with increasing target voltage in Ti sputtering during HiPIMS discharge under a pulse frequency of 60 Hz, and a pulse length of 100 μ s.

によりスパッタ粒子のイオン化が促進され、それに伴いイオンエネルギー分布も大きく影響を受ける⁸¹⁾。Fig. 1.19に、パルス幅 100 μ s の下で Ti ターゲットに印加する電圧の増大に伴う電流波形の変化（同図(a)）と、それに伴うプラズマ発光分析における Ti⁺イオンのピークの推移（同図(b)）を示す。印加電圧が 770 V を超えた時点でパルス時間後半の時間領域において急激なピーク電流値の増大が見られる。これに対応して、Ti⁺イオンの発光強度が急激に上昇している。このように、HiPIMS 放電を用いてプロセス中のピーク電流密度を制御することで、本研究における細孔内壁面への荷電粒子流入に関する系統的な検証が実現される。

1.4.4 HiPIMS 法による細孔内壁面成膜

Balzer らは、直径 2 mm の入口寸法を有する細孔内壁面に HiPIMS 法により成膜した TiC 膜の厚さの深さ方向均一性は極めて低下することを示している⁸²⁾。また、細孔内径を 1 mm にすると、穴の入口からより深い壁面において HiPIMS 法によって成膜された (Ti, Al) N

膜の厚みは dcMS 法によるそれよりも小さいことが示されている⁸³⁾。しかしながら HiPIMS 法の特徴を活用した系統的な調査とは言い難く、また得られた結果に対する物理的な説明が充分とは言い難い。以上のことから、1.4.2 項で述べた HiPIMS 法の優れた特性を細孔内壁面の成膜に応用し、高機能膜の形成を実現させるためには、本研究が対象とする数ミリメートルスケールの内径寸法を有する管状構造物内壁面への成膜において、細孔入口面に入射するイオン化スパッタ粒子および帯電していない中性スパッタ粒子の輸送に影響を与える因子を明らかにすることが極めて重要である。特に当該寸法領域は、プラズマプロセスにおける典型的なプラズマシース厚さに近い寸法領域であり、穴の直径がシースの厚みに近くなることで管状構造の内部でのプラズマ形成が困難になることが想定される。これまでに、細孔内壁面へのスパッタ粒子の入射・堆積挙動に類似した物理現象として、傾斜基板上の膜成長に対する斜め入射の効果は詳細に検討が進められているが⁸⁴⁻⁸⁶⁾、平面基材の表面に対して並行方向からのスパッタ粒子入射に関する議論や、サブミリないし数ミリメートルスケールの入口寸法を有する管状構造物の内部への輸送挙動に関する議論は極めて少ない。

1.5 本研究の目的と意義

前節までに示したように、管状構造物の内壁面に対する表面改質技術として期待が高まっている手法として、環境負荷が少なく材料の選択性が極めて高い物理気相成長法（PVD 法）の発展手法であり、高密度プラズマを活用して電離した気相粒子を電場や磁場によりその流束の指向性や運動エネルギーの制御性を高める技術として考案されたイオン化 PVD 法が挙げられる。中でも基材の大面積化と高いイオン化率が実現可能な技術として HiPIMS 法の開発が進められており、10 cm 程度の幅を有するトレンチ側壁面への均一な薄膜形成に関する研究や、半導体微細配線用のミクロンないしサブミクロンスケールの入口寸法を有するビアホールあるいはトレンチ内壁面への成膜に関する研究事例が報告されている。

他方、それらの中間に位置する寸法領域である数ミリないしサブミリメートルスケールの内径寸法を有する管内壁面成膜においては、管内部へのターゲット挿入は困難であることからセンチメートルスケールの内径寸法を有する内壁面への成膜方法は適用できず、マイクロメートルスケールの内径寸法を有し底面が存在する内壁面への成膜方法のように底面からの反跳粒子を利用することはスパッタ粒子の飛程の制御の観点から困難である。それにも関わらず、数ミリないしサブミリメートルスケールの寸法領域における管状構造物内壁面へのスパッタ粒子流束の輸送挙動について影響因子に関する詳細な議論は進められていない。

そこで本研究では、数ミリメートルスケールの入口寸法を有する管状構造物の内壁面に対して、優れた特性を有する多種多様な薄膜を均一に成膜することを最終目標として、I-PVD法のひとつである HiPIMS 法を用いて管外部で生成した中性スパッタ粒子とイオン化スパッタ粒子の両方を含む粒子束による管内壁面への成膜を行い、スパッタ粒子の輸送挙動と内壁面薄膜成長との関連性、およびそれらに影響を及ぼす因子の解明を研究目的とした。それぞ

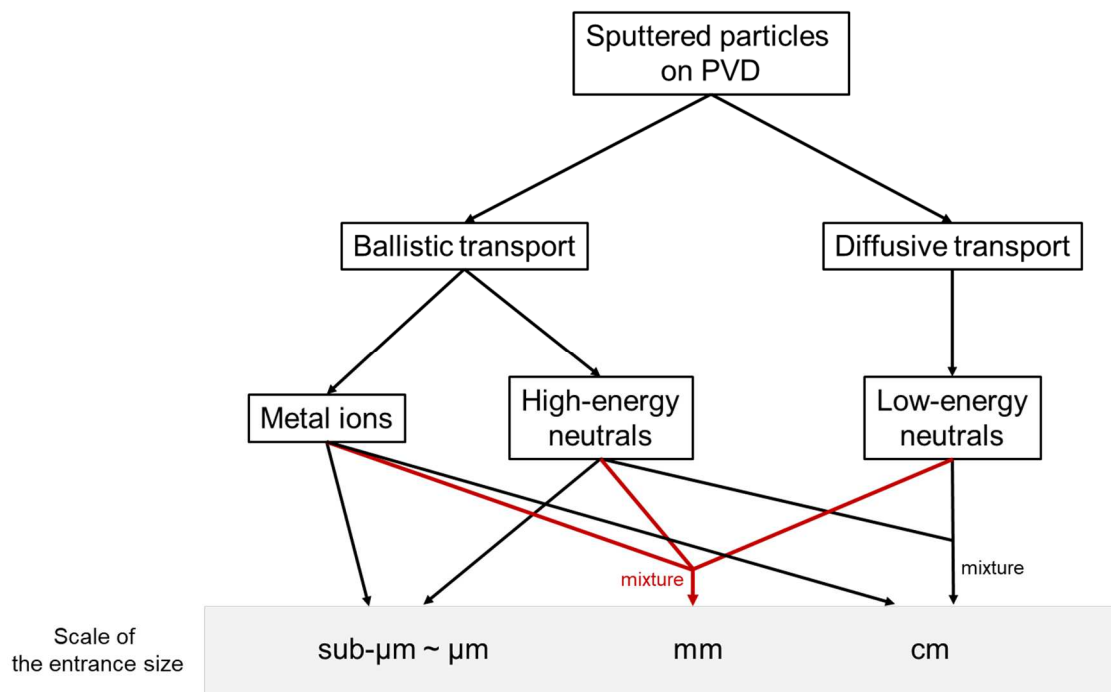


Fig. 1.20 Chart of PVD approaches to deposition on inner-wall surface of tubular structures.

れの内径寸法領域において、PVD法による内壁面成膜で利用するスパッタ粒子の輸送状態を Fig. 1.20 に示す。

対象事例としては、微細精密プレス金型内壁面への(Ti, Al)N硬質膜コーティングを取り上げる。細孔内部への輸送挙動に関わる因子として、スパッタ粒子の原子量、内壁面への入射角度分布、イオン化率、および細孔入口部分の電位勾配に着目し、それらが薄膜成長に及ぼす影響を検証する。その実現に向けたアプローチとして、細孔内壁面の薄膜成長を評価するために考案した櫛歯状治具による成膜実験、集束イオンビーム法(FIB法)による薄膜の局所断面出し加工、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による高分解能観察、さらには薄膜を構成する柱状晶の配向角や薄膜の化学組成比、結晶構造などの局所変化について詳細な分析を実施している。これらの検証を通して、細孔内部に輸送されるイオン化スパッタ粒子の存在比および細孔入口部分の電場によるイオン化スパッタ粒子の飛程制御によって、細孔内壁面深部における薄膜の結晶性および緻密性は向上することが示され、数ミリメートルスケールの内径寸法を有する細孔内壁面に対して機械的特性に優れた高機能薄膜の形成が実現可能であることを学術的に明らかにしている。

1.6 本論文の構成

本論文は7章より構成されている。Fig. 1.21に本研究の概略を流れ図として示す。各章の概要を以下に示す。

第1章では、本研究の社会的背景を述べ、管状構造物内壁面への成膜技術に関する過去の研究について、それぞれの研究動向を概観した。さらに、PVD法におけるイオン化粒子および中性粒子の運動方向、さらにプラズマシース寸法の重要性を踏まえた上で、数ミリメートルないしサブミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面成膜を対象とする本研究の意義と位置付けを明らかにし、本研究の目的を示した。

第2章では、イオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子をともに含む流束の細孔内部における輸送挙動の調査に先立って、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の内径寸法を有する細孔内部を輸送される中性粒子の輸送挙動および内壁面膜成長に及ぼす影響を調査した。中性スパッタ粒子は平面基材の表面に対してランダム方向から入射することが知られていることから、従来広く用いられているPVD法である直流マグネトロンスパッタリング法（dcMS法）を用いて(Ti, Al)N硬質膜コーティングの構成材料であるAlおよびTiの細孔内壁面成膜をそれぞれ実施した。主に熱拡散によって輸送される中性スパッタ粒子のミリメートル細孔内壁面に対する入射角分布とその深さ方向変化、さらにこれらが内壁面への成膜速度および膜構造の深さ方向変化に及ぼす因子を明らかにした。

第3章では、第2章における検証を踏まえて、細孔内部に輸送されるスパッタ粒子束がイオン化粒子を含むことによる影響を検証するため、HiPIMS法を用いて異なるピーク電流密度条件下における細孔内壁面へのTiの成膜実験を実施した。

第4章では、産業化を視野に入れた実用的なプロセス条件下での検討を主眼として、合金ターゲット材を用いた調査を行った。スパッタ粒子の化学種の違いが細孔内部における粒子の輸送挙動および細孔内壁面への成膜状態に及ぼす影響を明らかにするため、dcMS法およびHiPIMS法を用いて細管内壁面へ(Ti, Al)N膜の成膜実験を行い、基板バイアス電圧が成膜速度、膜構造および膜の化学組成比に与える影響を検証した。

第5章では、第4章に引き続き合金ターゲット材を用いてdcMS法およびHiPIMS法により細管内壁面へ(Ti, Al)N膜の成膜実験を行った。スパッタ粒子の化学種の違いが細孔内部における粒子の輸送挙動および細孔内壁面への成膜状態に及ぼす影響を明らかにするため、放電ガス圧力が成膜速度、膜の微細構造および化学組成比に与える影響を検証した。

第6章では、第5章までに得られた研究成果の実用性を実証するため、マイクロプレス金型の内壁面への成膜を行い、得られた被覆金型を用いて成形性評価を実施した。

第7章「結論」では、本研究で得られた成果を総括して結論を述べ、残された課題および今後の研究展望についてまとめた。

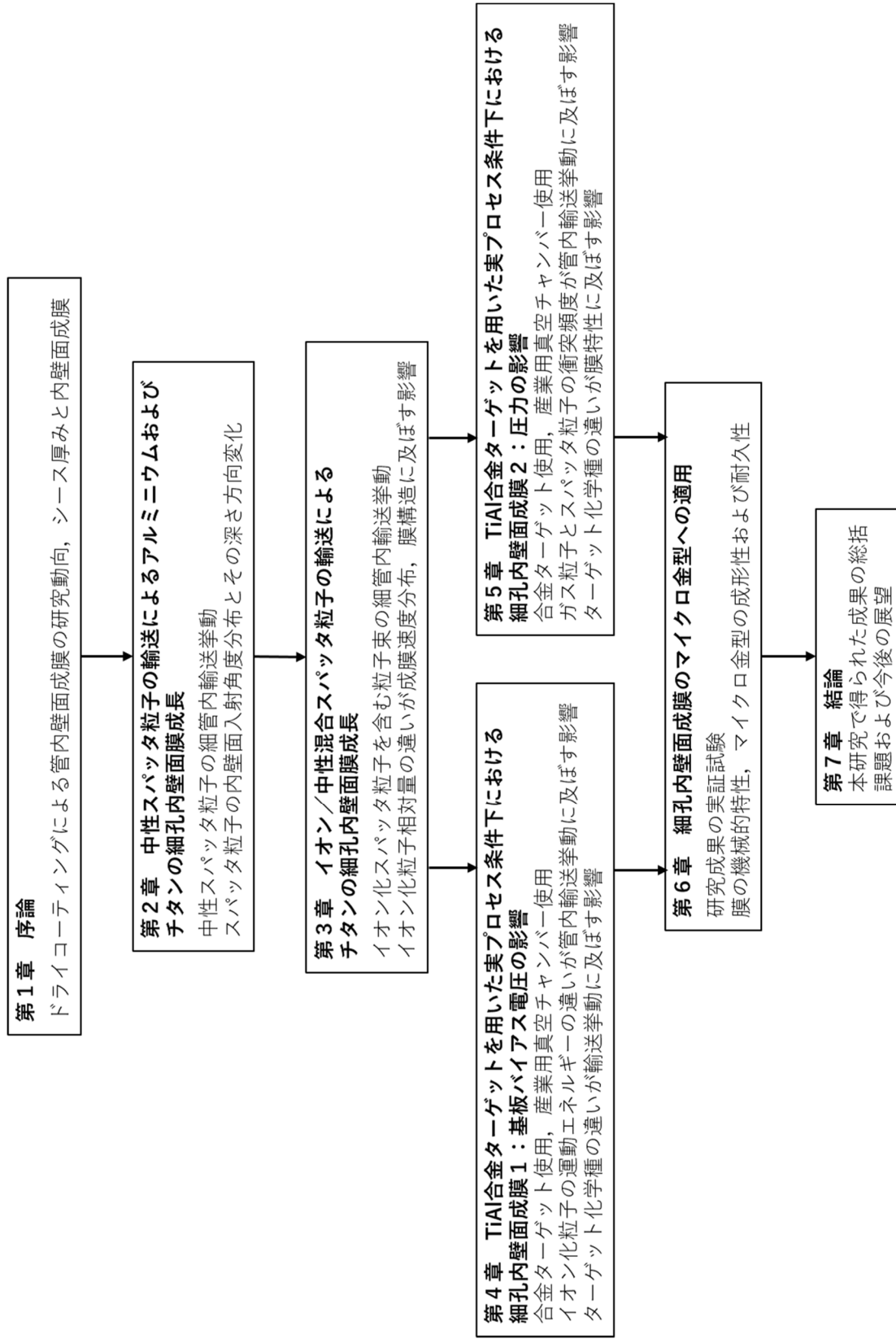


Fig. 1.2.1 Flow chart of this

参考文献

- 1) S. de F. M. Mariano, M. Ueda, R. M. Oliveira, E. J. de D. M. Pillaca, and N. M. dos Santos : Surf. Coatings Technol. **312**, 47 (2017), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.077.
- 2) H. Yoshiki, K. Abe, and T. Mitsui : Thin Solid Films **515**, 1394 (2006), doi:10.1016/J.TSF.2006.03.060.
- 3) R. Pothiraja, M. Engelhardt, N. Bibinov, and P. Awakowicz : J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 335202 (2012), doi:10.1088/0022-3727/45/33/335202.
- 4) M. Geiger, M. Kleiner, R. Eckstein, N. Tiesler, and U. Engel : CIRP Ann. **50**, 445 (2001), doi:10.1016/S0007-8506(07)62991-6.
- 5) F. Vollertsen, D. Biermann, H. N. Hansen, I. S. Jawahir, and K. Kuzman : CIRP Ann. **58**, 566 (2009), doi:10.1016/J.CIRP.2009.09.002.
- 6) M. Yang, ed. : "Proc. 1st ICNFT" (2005).
- 7) T. Shimizu, S. Iwaoka, K. Manabe, Y. Teranishi, and K. Morikawa : "Proc. 15th AMPT" (2012).
- 8) 青木勇, 笹田昌弘 : 塑性と加工 **49**, 619 (2016), doi:10.9773/SOSEI.49.619.
- 9) X. D. Yang, T. Saito, Y. Nakamura, Y. Kondo, and N. Ohtake : Diam. Relat. Mater. **13**, 1984 (2004), doi:10.1016/j.diamond.2004.06.036.
- 10) H. Kousaka, K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, and T. Shindo : Surf. Coatings Technol. **229**, 65 (2013), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2012.04.095.
- 11) V. Nelea, S. Holvoet, S. Turgeon, and D. Mantovani : J. Phys. D. Appl. Phys. **42**, 225208 (2009), doi:10.1088/0022-3727/42/22/225208.
- 12) 上坂裕之 : 機能材料 **34**, 38 (2014).
- 13) K. Hanada, L. Zhang, M. Mayuzumi, and T. Sano : Diam. Relat. Mater. **12**, 757 (2003), doi:10.1016/S0925-9635(02)00230-3.

- 14) G. Kaune, D. Hagedorn, and F. Löffler : Surf. Coatings Technol. **308**, 57 (2016),
doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.07.092.
- 15) K. L. Choy : Prog. Mater. Sci. **48**, 57 (2003), doi:10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- 16) J. A. Sheward : Surf. Coatings Technol. **54–55**, 297 (1992), doi:10.1016/S0257-
8972(09)90065-2.
- 17) Y. Zhao, C. Guo, W. Yang, Y. Chen, and B. Yu : Vacuum **112**, 46 (2015),
doi:10.1016/J.VACUUM.2014.11.014.
- 18) A. A. Lozovan, S. S. Alexandrova, M. A. Mishnev, and S. V. Prishchepov : J. Alloys Compd.
586, S387 (2014), doi:10.1016/J.JALLCOM.2013.04.191.
- 19) I. P. Gibson : Thin Solid Films **83**, 27 (1981), doi:10.1016/0040-6090(81)90582-4.
- 20) 谷本育律, 金秀光, 山本将博, 本田融, 野上隆史, 内山隆司 : PF NEWS **39**, 21 (2021).
- 21) 狩野悠, 小川忠良, 矢部学, 大島和馬, 加藤良浩, 小野真聖, 吉岡和夫, 吉川一朗, 菊地貴
司, 間瀬一彦 : 表面と真空 **65**, 514 (2022), doi:10.1380/VSS.65.514.
- 22) D. Hagedorn, F. Löffler, and R. Meeß : Surf. Coatings Technol. **203**, 632 (2008),
doi:10.1016/J.SURFCOAT.2008.06.166.
- 23) F. Löffler and C. Siewert : Surf. Coatings Technol. **177–178**, 355 (2004),
doi:10.1016/J.SURFCOAT.2003.09.026.
- 24) S. Sugimoto, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, H. Fujiyama, and H. Kuwahara : Japanese J.
Appl. Physics, Part 1 **38**, 4342 (1999), doi:10.1143/JJAP.38.4342/XML.
- 25) H. Fujiyama, Y. Tokitu, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, K. Miyake, K. Kuwahara, and A. Doi :
Surf. Coatings Technol. **98**, 1467 (1998), doi:10.1016/S0257-8972(97)00155-2.
- 26) W. Ensinger : Surf. Coatings Technol. **177–178**, 264 (2004),
doi:10.1016/J.SURFCOAT.2003.09.004.
- 27) W. Ensinger, O. Lensch, T. Kraus, C. Sundermann, and B. Enders : Surf. Coatings
Technol. **150**, 227 (2002), doi:10.1016/S0257-8972(01)01513-4.

- 28) A. Schumacher, G. Frech, and G. K. Wolf : Surf. Coatings Technol. **89**, 258 (1997),
doi:10.1016/S0257-8972(96)03019-8.
- 29) W. Ensinger, K. Volz, and B. Enders : Surf. Coatings Technol. **136**, 202 (2001),
doi:10.1016/S0257-8972(00)01056-2.
- 30) O. Lensch, T. Kraus, C. Sundermann, B. Enders, and W. Ensinger : Surf. Coatings
Technol. **158–159**, 599 (2002), doi:10.1016/S0257-8972(02)00317-1.
- 31) S. M. Malik, R. P. Fetherston, and J. R. Conrad : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum,
Surfaces, Film. **15**, 2875 (1998), doi:10.1116/1.580842.
- 32) W. Ensinger and K. Volz : Surf. Coatings Technol. **128–129**, 270 (2000),
doi:10.1016/S0257-8972(00)00603-4.
- 33) M. Sun, S. Yang, and W. Yao : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **16**, 2718
(1998), doi:10.1116/1.581406.
- 34) U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson :
Thin Solid Films **513**, 1 (2006), doi:10.1016/j.tsf.2006.03.033.
- 35) J. T. Gudmundsson : J. Phys. Conf. Ser. **100**, 082002 (2008), doi:10.1088/1742-
6596/100/8/082002.
- 36) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg : "Principles of Plasma Discharges and Materials
Processing", 2nd ed. (Wiley, 2005), doi:10.1002/0471724254.
- 37) D. Humbird : Computational Studies of Plasma-Surface Interactions, University of
California, Berkeley, 2004.
- 38) J. A. Hopwood, ed. : "Ionized Physical Vapor Deposition" (Academic Press, 2000).
- 39) S. M. Rossnagel and J. Hopwood : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.
12, 449 (1994), doi:10.1116/1.587142.
- 40) R. A. Powell and S. M. Rossnagel, eds. : "PVD for Microelectronics : Sputter Deposition
Applied to Semiconductor Manufacturing" (Academic Press, 1999).

- 41) S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **16**, 2585 (1998),
doi:10.1116/1.590242.
- 42) C. A. Nichols, S. M. Rossnagel, and S. Hamaguchi : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron.
Nanom. Struct. **14**, 3270 (1996), doi:10.1116/1.588819.
- 43) Y. Tanaka, E. Kim, J. Forster, and Z. Xu : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom.
Struct. Process. Meas. Phenom. **17**, 416 (1999), doi:10.1116/1.590571.
- 44) S. Hamaguchi and S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom.
Struct. **14**, 2603 (1996), doi:10.1116/1.588993.
- 45) 中野武雄 : 真空学会SP部会 定例研究会 (2009).
- 46) 岡本幸雄 : 真空 **59**, 161 (2016).
- 47) 雨宮宏, 和田元, 豊田浩孝, 中村圭二, 安藤晃, 上原和也, 小山孝一郎, 酒井道, 橘邦英 :
プラズマ・核融合学会誌 **81**, 482 (2005), doi:10.1585/jspf.81.482.
- 48) D. Lundin and K. Sarakinos : J. Mater. Res. **780** (2012), doi:10.1557/jmr.2012.8.
- 49) D. L. Smith : "Thin-Film Deposition, Principles and Practice" (McGrawHill, 1995).
- 50) 草野英二 : "スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 令和元年度技術講習会
テキスト" (日本表面真空学会, 2019).
- 51) T. E. Sheridan and T. E. Steinberger : J. Appl. Phys. **121**, 233301 (2017),
doi:10.1063/1.4985587.
- 52) T. E. Sheridan, N. R. Weiner, and T. E. Steinberger : J. Plasma Phys. **82**, 615820304
(2016), doi:10.1017/S002237781600060X.
- 53) T. E. Sheridan, M. R. Katschke, and K. D. Wells : Rev. Sci. Instrum. **78**, 023502 (2007),
doi:10.1063/1.2437114.
- 54) Y. Hirata, T. Kato, and J. Choi : Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **49**, 392 (2015),
doi:10.1016/J.IJRMHM.2014.08.005.

- 55) P. A. Watterson : J. Phys. D. Appl. Phys. **22**, 1300 (1989), doi:10.1088/0022-3727/22/9/009.
- 56) R. V. Joshi and S. Brodsky : Appl. Phys. Lett. **61**, 2613 (1998), doi:10.1063/1.108116.
- 57) P. M. Martin, editor : "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology", 3rd.ed. (William Andrew, 2009).
- 58) F. M. Penning : Physica **3**, 873 (1936), doi:10.1016/S0031-8914(36)80313-9.
- 59) M. Hughes : SEMICORE (2016), <https://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering> (accessed December 7, 2022).
- 60) R. K. Waits : J. Vac. Sci. Technol. **15**, 179 (1978), doi:10.1116/1.569451.
- 61) D. R. Pellemounter, D. J. Christie, and B. D. Fries : in *Soc. Vac. Coaters 57th Annu. Tech. Conf. Proc.* (Society of Vacuum Coaters, 2014), pp. 183–186, doi:10.14332/SVC14.PROC.1820.
- 62) S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, and F. Milde : Surf. Coatings Technol. **61**, 331 (1993), doi:10.1016/0257-8972(93)90248-M.
- 63) W. M. Posadowski : Thin Solid Films **343–344**, 85 (1999), doi:10.1016/S0040-6090(98)01580-6.
- 64) 武田航太朗, 山本大地, 吉村哲 : 日本磁気学会論文特集号 **4**, 116 (2020), doi:10.20819/MSJTMSJ.20TR424.
- 65) K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis : Surf. Coat. Technol. **204**, 1661 (2010), doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.
- 66) V. Kouznetsov, K. Maca, J. M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov : Surf. Coat. Technol. **122**, 290 (1999), doi:10.1016/S0257-8972(99)00292-3.
- 67) K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **18**, 1533 (2000), doi:10.1116/1.582380.

- 68) N. Britun, S. Konstantinidis, and R. Snyders : in *Plasma Sci. Technol. - Prog. Phys. States Chem. React.* (InTech, 2016), pp. 295–328, doi:10.5772/61840.
- 69) J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A. P. Ehiasarian, and U. Helmersson : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **23**, 18 (2005), doi:10.1116/1.1818135.
- 70) A. Anders : *Surf. Coatings Technol.* **205**, S1 (2011), doi:10.1016/j.surfcoat.2010.01.016.
- 71) T. Shimizu, H. Komiya, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Nagasaka, and M. Yang : *Thin Solid Films* **624**, 189 (2017), doi:10.1016/J.TSF.2016.09.041.
- 72) 河野通廣, 池永勝, 市村博司 : *表面技術* **44**, 708 (1993), doi:10.4139/SFJ.44.708.
- 73) J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, and M. Wuttig : *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 015304 (2009), doi:10.1088/0022-3727/42/1/015304.
- 74) M. Lattemann, A. P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Å. O. Persson, and U. Helmersson : *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6495 (2006), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.082.
- 75) J. Alami, Z. Maric, H. Busch, F. Klein, U. Grabowy, and M. Kopnarski : *Surf. Coat. Technol.* **255**, 43 (2014), doi:10.1016/j.surfcoat.2013.11.040.
- 76) J. Alami, P. O. Å. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, and U. Helmersson : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **23**, 278 (2005), doi:10.1116/1.1861049.
- 77) J. Alami, S. Bolz, and K. Sarakinos : *J. Alloy. Compd. J.* **483**, 530 (2009), doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.104.
- 78) T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Komiya, T. Watanabe, H. Nagasaka, and M. Yang : *Thin Solid Films* **581**, 39 (2015), doi:10.1016/j.tsf.2014.11.076.
- 79) A. Anders, J. Andersson, and A. Ehiasarian : *J. Appl. Phys.* **102**, 113303 (2007), doi:10.1063/1.2817812.
- 80) 清水徹英 : *表面技術* **68**, 712 (2017), doi:10.4139/sfj.68.712.

- 81) G. Greczynski and L. Hultman : *Vacuum* **84**, 1159 (2010),
doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.
- 82) M. Balzer and M. Fenker : *Surf. Coat. Technol.* **250**, 37 (2014),
doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.011.
- 83) T. Shimizu, H. Komiya, T. Watanabe, Y. Teranishi, H. Nagasaka, K. Morikawa, and M. Yang : *Surf. Coatings Technol.* **250**, 44 (2014), doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.008.
- 84) J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, and U. Helmersson : *Thin Solid Films* **515**, 1731 (2006), doi:10.1016/J.TSF.2006.06.015.
- 85) G. Greczynski, J. Jensen, and L. Hultman : *Thin Solid Films* **519**, 6354 (2011),
doi:10.1016/j.tsf.2011.04.031.
- 86) V. Elofsson, D. Magnfält, M. Samuelsson, and K. Sarakinos : *J. Appl. Phys.* **113**, 174906 (2013).

第2章 中性スパッタ粒子の輸送によるアルミニウムおよびチタンの細孔内壁面膜成長

2.1 緒言

細管状構造体の内壁面に高機能な薄膜を成膜するためには、細管内部におけるスパッタ粒子の輸送挙動を明らかにすることが重要である。産業で広く用いられている直流マグネトロンスパッタリング法（dcMS法）によって生成される中性スパッタ粒子は、ターゲット表面から材種に固有の運動方向分布に放出され、その後プラズマ中で粒子同士の衝突を繰り返した結果、一部は熱平衡状態となり拡散的にランダム方向に運動することが知られている¹⁾。中性スパッタ粒子は帯電しておらず電磁場による運動方向の制御は困難であることから、管状構造体の内壁面成膜に際しては中性粒子の運動方向分布を把握することが極めて重要である。

本章では、イオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子をともに含む流束の細孔内部における輸送挙動の調査に先立って、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の内径寸法を有する細孔内部を輸送される中性粒子の輸送挙動および内壁面膜成長に及ぼす影響を調査する。対象とする膜の材種は、内径数ミリメートルの管内壁面に対する成膜事例としてマイクロプレス金型内壁面への(Ti, Al)N硬質膜コーティングを取り上げていることから、膜構成元素であるAlおよびTiとした。両元素の間にはスパッタリングによる放出角度分布²⁾、放出時の運動エネルギー分布、スパッタ率^{3,4)}、熱化距離⁵⁻⁷⁾などに差異があると言われている。dcMS法を用いてAlおよびTiをそれぞれ細孔内壁面に成膜した後、細孔内壁面に成長した薄膜の膜厚および柱状構造の配向角を測定し、それらの深さ方向変化を系統的に調査する。さらに、数値シミュレーションを用いてスパッタリング粒子の運動方向分布およびその深さ方向変化を調査する。

2.2 実験方法

ターゲット材には、直径 76.2 mm、厚み 5 mm、純度 99.999 %の円状平面 Al 板ないし Ti 板を用いた。放電ガスには Ar を用い、チャンバー内の圧力が 0.5 Pa となるようガス流量は 53 sccm 一定にし、基準圧力は 10^{-4} Pa 未満の下で実施した。電力の印加には、1 kW の直流出力を有する HiPSTER1-DCPSU 型電源（いずれも Ionautics 社）を用いた。スパッタリング時の投入電力は 220 W に設定した。成膜時間はいずれも 60 分間である。成膜する基板には、面方位が (100) 面の単結晶シリコンウエハを用い、成膜前にアセトンおよびエタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。櫛歯形状を有するステンレス板を 2 枚のシリコンウエハで挟むことにより、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の正方形断面かつ 15 mm の深さを有する細孔を形成した。これにより内壁面に成膜した薄膜の分析を可能にした。細孔試料の模式図を Fig. 2.1 に示す。細孔入口とターゲット材との距離は、細孔内壁面への成膜速度を向上させる

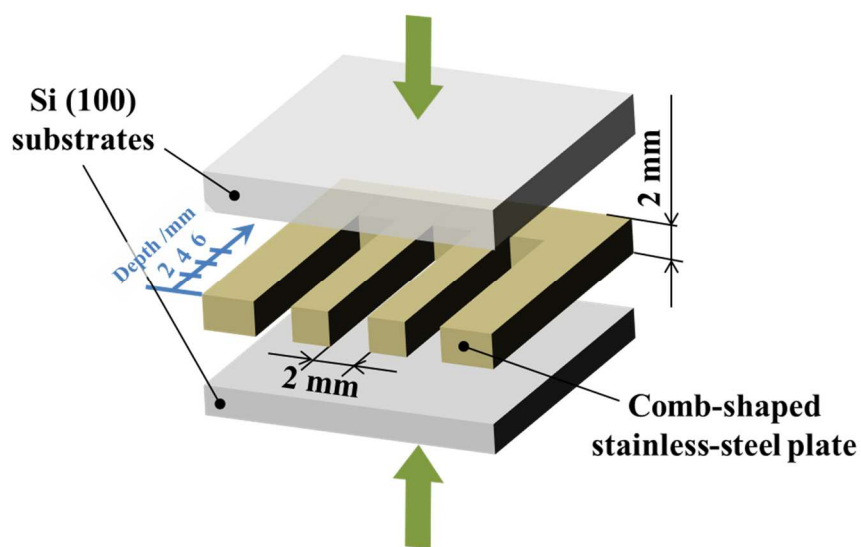


Fig. 2.1 Schematic image of the configuration of 2 mm-wide holes formed using comb-shaped stainless steel placed between two Si (100) substrates from the opposite side.

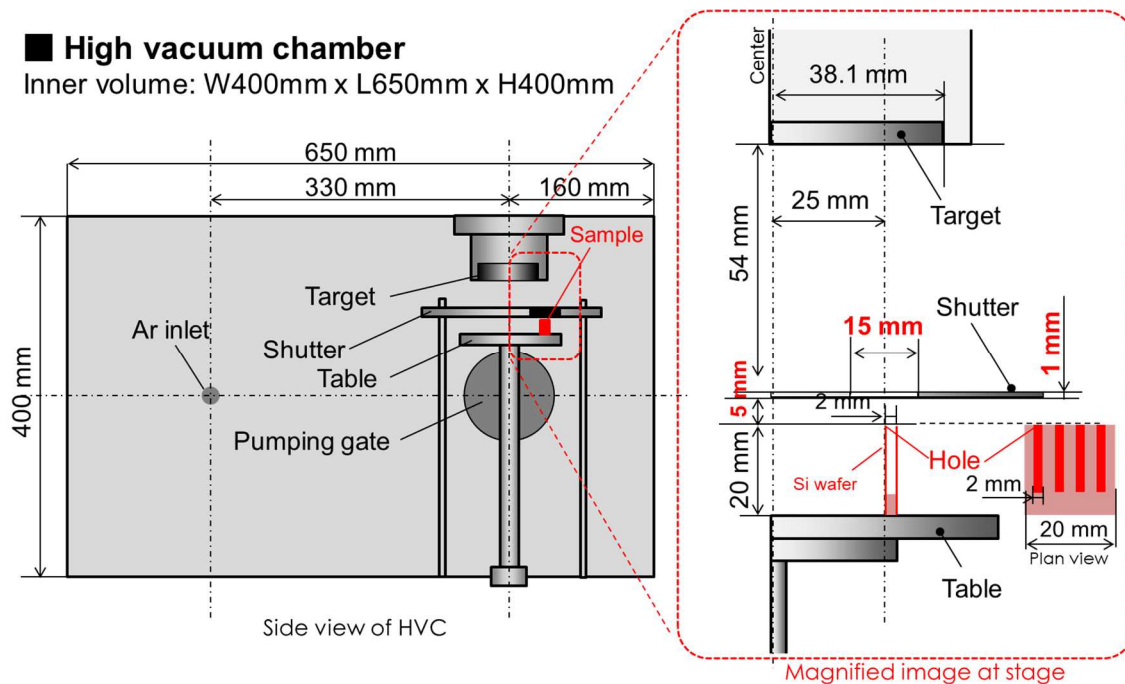


Fig. 2.2 Schematic views of the experimental set-up

ために、一般的に用いられる値 100 mm よりも小さい 60 mm とした。細孔入口はレーストラック直下すなわちターゲット中心点から 25 mm の位置になるように配置した。基材およびターゲット材の配置図を Fig. 2.2 に示す。さらに比較のために、細孔入口に隣接して表面がターゲットと相対する向きに別途シリコン基板を配置して成膜を行った。成膜時の基板バイアス電圧は -50 V であり、意図的な加熱は行わなかった。

細孔内壁面に成膜された薄膜は、櫛歯形プレートを両面から挟んでいる Si 基板を露出させた後分析に供した。薄膜の断面出しは集束イオンビーム法 (Focused Ion Beam : FIB) を用いた。細孔入口から底面方向に沿って所定の位置で膜断面加工を行った。得られた膜断面の観察は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて行った。基板表面法線から 54° の斜め方向から断面を観察し、膜厚および微細構造を評価した。分析過程

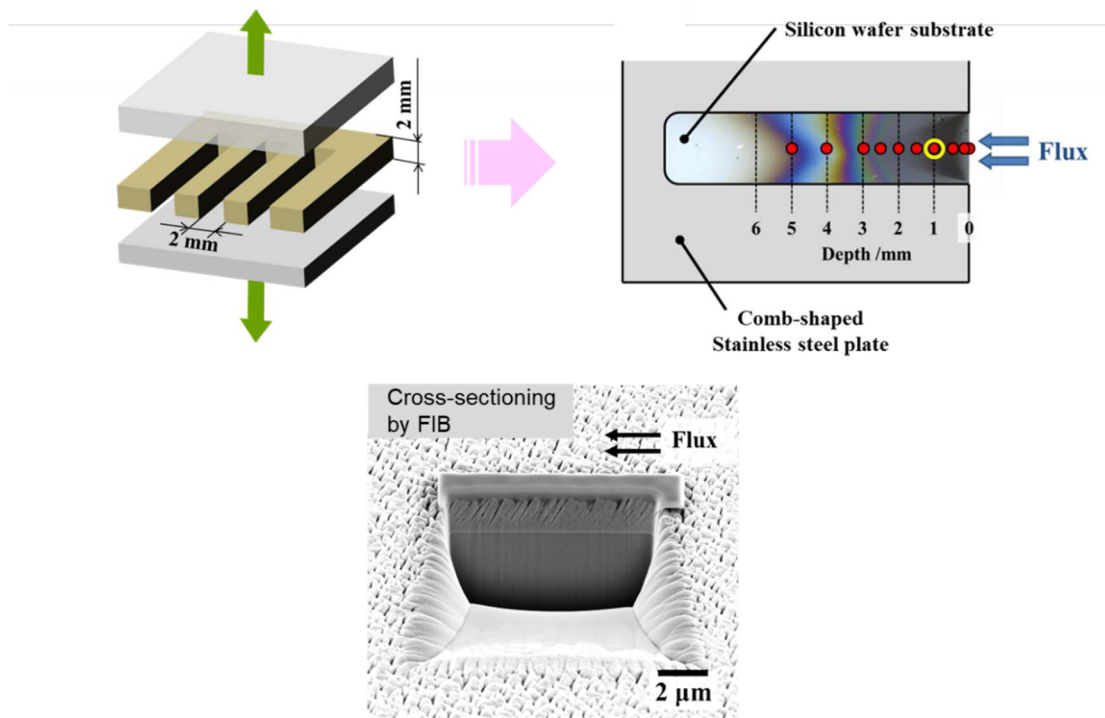


Fig. 2.3 Schematic images of the FIB microfabrication and SEM observation points of a film deposited on the inner-wall surface of a 2mm-wide hole.

の模式図を **Fig. 2.3** に示す。FIB, SEM とともに, XVision 200TB 型集束イオンビーム加工観察装置 (SII NanoTechnology 社) を用いた。

細孔内壁面に対する成膜速度の深さ方向分布について詳細に調べるため, 内壁面に到達するスパッタ粒子の入射角度分布を数値シミュレーションにて調査した。シミュレーションは, 放電ガス中におけるスパッタ粒子の輸送挙動を二体衝突でシミュレートする Monte Carlo プログラム SIMTRA⁸⁾を用いた。スパッタ粒子の化学種 (Al および Ti) と雰囲気ガス (Ar) との相互作用は, Molie`re 型の遮蔽クーロンポテンシャルに従うとして計算した。SIMTRA によって得られたスパッタ粒子の運動方向分布データは, さらに原子レベルで基材上の膜成長をシミュレートする動的 Monte Carlo プログラム NASCAM⁹⁻¹¹⁾に入力することによって, 成膜速度の深さ方向分布の数値シミュレーション結果を得た。ターゲット材か

ら放出されるスパッタ粒子の初期運動エネルギーと運動方向分布は、SRIM コード^{12,13)}による数値シミュレーションによって得た。計算に際して、細孔内壁面の形状、真空チャンバー内の基材や構成部品的位置関係、圧力、放電電圧を入力した。

2.3 結果と考察

2.3.1 成膜速度分布

Al, Ti をそれぞれ成膜した後、露出させた内壁面の撮影像を Fig. 2.4 に示す。像中の右側から成膜を行った。それぞれの像で認められる横帯は堆積した膜、横帯周囲の灰色領域は Si 基板をそれぞれ示す。Al と Ti とを比較すると、Al は Ti よりも細孔内壁面のより深い位置にまで成膜されている様子が認められる。Al の帯は細孔深さ 15 mm において縦方向に基

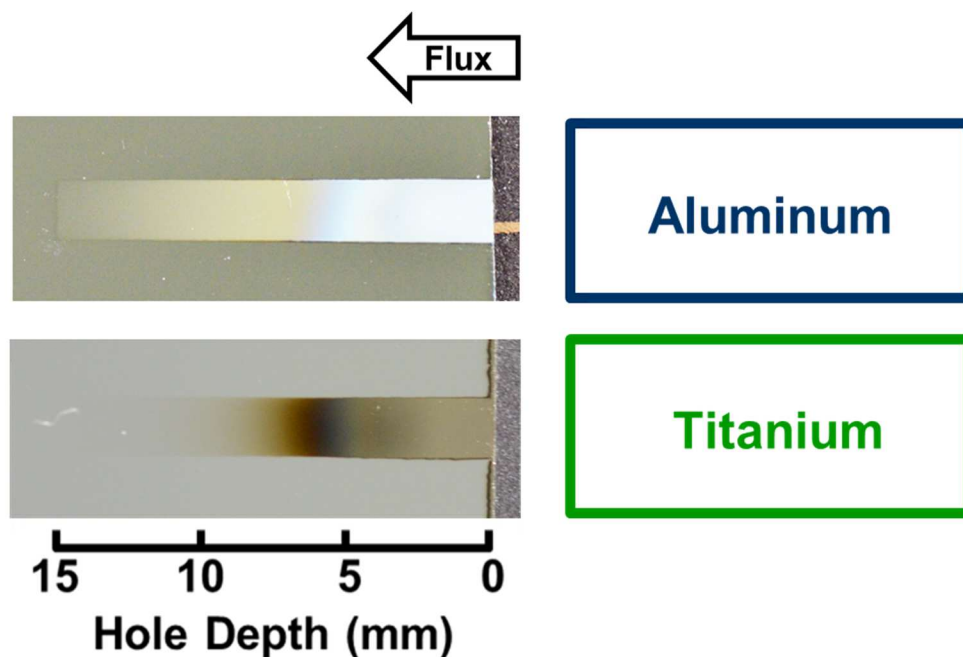


Fig. 2.4 Optical images of Al and Ti film deposited on the inner-wall surfaces of rectangular holes with a cross-sectional area of $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Each film had the same deposition time of 60 min.

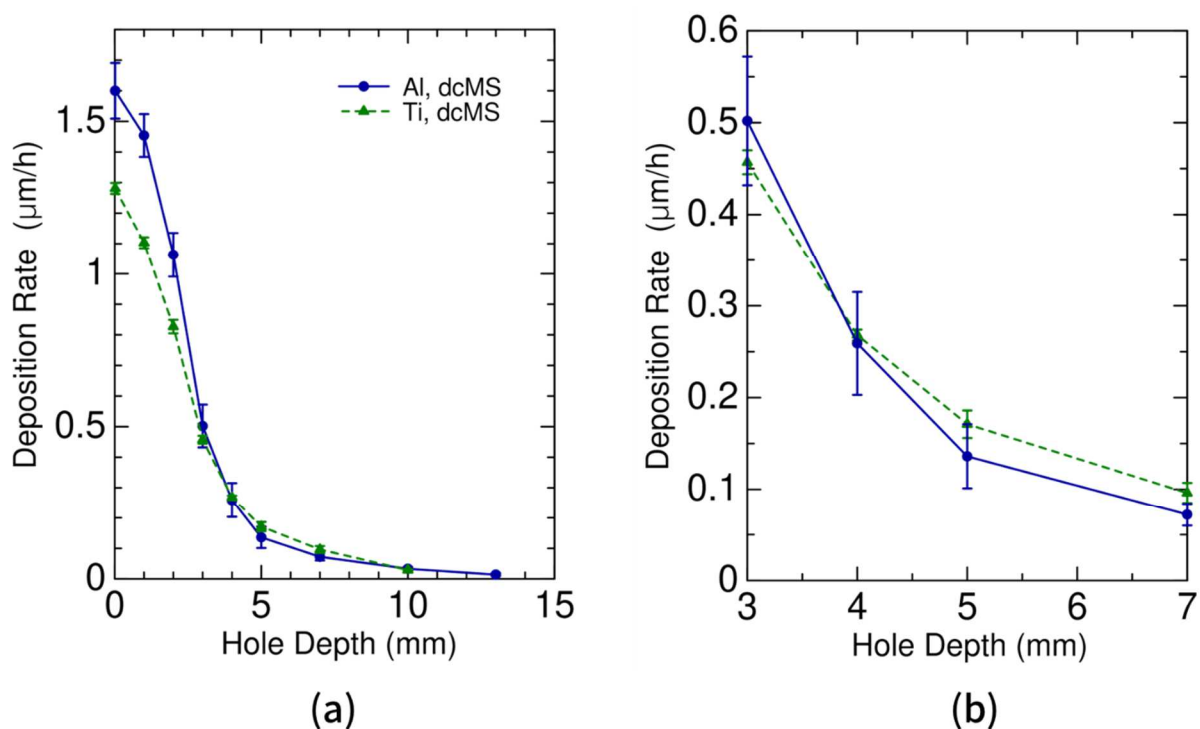


Fig. 2.5 Deposition rate of Al and Ti film on inner-wall surface by dcMS. (a) shows the deposition rate distributions from the hole entrance to the bottom, and (b) is a partial expanded view of the hole depth of around 5 mm in (a).

板との境界が明瞭に認められ、細孔底部側壁にまで Al スパッタ粒子は到達していることが明らかとなった。また、Al, Ti いずれも細孔深さ約 6 mm を境にして帯の色が変化しており、深さ 6 mm 以浅と以深を比べると表面粗さなどの膜微細構造は互いに異なっていると推察される。

細孔内壁面における Al, Ti 膜の成膜速度分布を **Fig. 2.5** に示す。Al, Ti いずれも内壁面の深さが深くなるにつれて成膜速度は急激に減少する様子が認められる。Al と Ti とを比べると、細孔入口付近では Ti よりも Al の方が成膜速度は大きく、4 mm より深い位置では逆に Al よりも Ti の方が成膜速度は大きくなることが分かった。すなわち、内壁面の成膜速度は深くなるにつれて Ti よりも Al の方が大きく減少していた。dcMS 法においては、ターゲット材から放出されるスパッタ粒子の運動方向は一方向ではなく分布を有しており¹⁴⁾、放

出される粒子のほぼすべては電氣的に中性であることから¹⁵⁾、プラズマシース内で運動方向や運動速度が変化することなく細孔入口面に対してランダム方向に入射する¹⁶⁾。また、ターゲット材の化学種が異なるとスパッタされた粒子の運動方向分布も異なることが知られている²⁾。AlとTiとで細孔内成膜速度分布が異なっている理由としては、ターゲット材から放出されたスパッタ粒子の運動方向分布が両者の間で異なっていることによって、細孔入口面に対して入射する粒子の角度分布も互いに異なっていたためと推定される。

ターゲット面と対向するように配置した平面基板への成膜速度を **Fig. 2.6** に示す。細孔内壁面と比較するため、細孔入口から深さ 1 mm における成膜速度も併せて示す。内壁面だけでなく対向面もまた、Ti よりも Al の方が成膜速度は大きい様子が認められる。本実験の条件下においてターゲット材のスパッタ率は、それぞれ Al はおよそ 0.8、Ti はおよそ 0.4 であり、Ti とくらべて Al の方が 2 倍程度の大きさである¹⁾。従って、成膜速度に差異が生じた理由の一つとして、ターゲット材のスパッタ率が影響を及ぼしたと推定される。

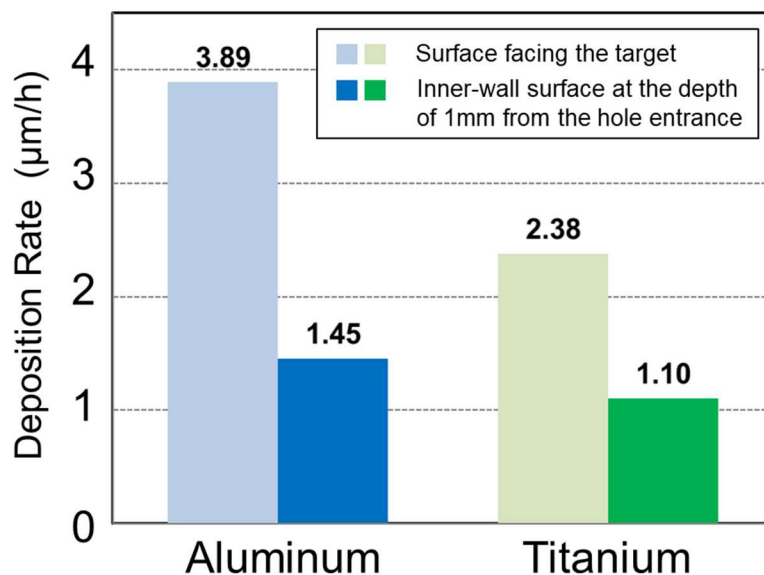


Fig. 2.6 Deposition rate of Al and Ti film on the surface facing the target and the inner-wall surface at the depth of 1 mm from the hole entrance.

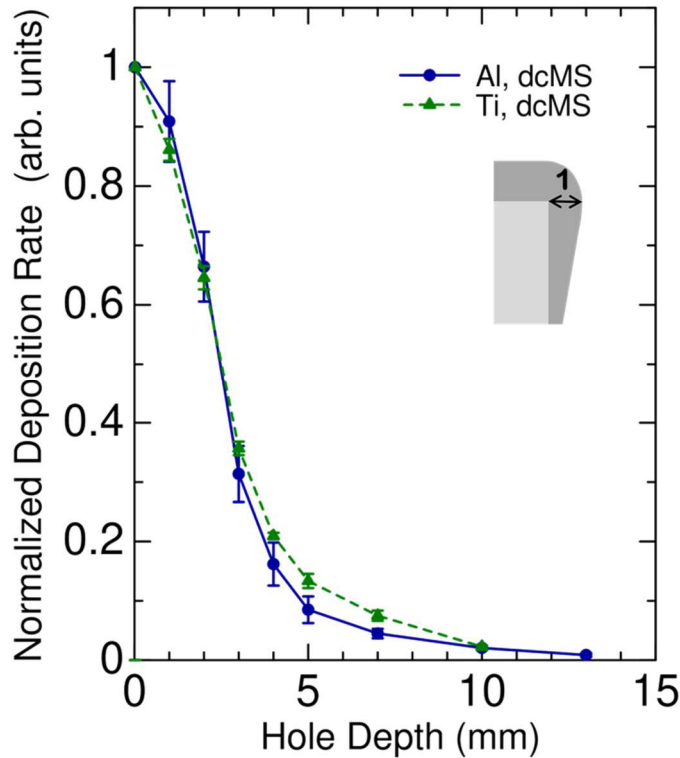


Fig. 2.7 Normalized deposition rate of Al and Ti film on inner-wall surfaces to the value of the hole entrance of inner wall.

本結果は、細孔内壁面における成膜速度の差異は、成膜面形状だけでなくスパッタ粒子の化学種にも依存することを示している。

内壁面に形成された膜の膜厚均一性を評価するために、細孔入口部分の内壁面成膜速度で規格化した成膜速度分布を Fig. 2.7 に示す。細孔入口から深さ 2.5 mm までにおける相対成膜速度は Al, Ti ともにほぼ同一であるのに対して、2.5 mm よりも深い位置においては Ti と比べて Al の方が相対成膜速度は小さくなる様子が確認された。すなわち、細孔内壁面入口部分の膜厚が両者ともに等しくなるよう成膜した場合、深さ 2.5 mm 以深では Al よりも Ti の方が膜厚は大きくなることを示している。dcMS 法においてスパッタ粒子は細孔入口面に対してランダム方向に入射すると考えられるが、入射角度分布および細孔内部に輸送される粒子の運動方向分布は両者の間で異なっていることが考えられる。深さ 2.5 mm 以深では Al と比べて Ti の方が内壁面に向かう粒子の割合が少なくなったために Ti の方が膜厚

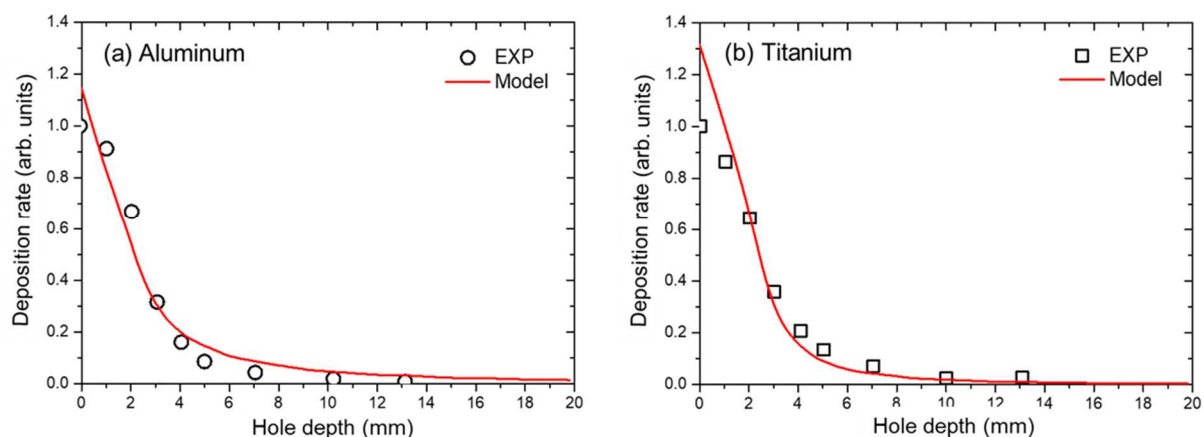


Fig. 2.8 Simulated normalized deposition rates of the films on inner-wall surfaces to the value of the side wall of hole entrance.

は大きくなったと推察される。数値シミュレーションによって得られた細孔内壁面の成膜速度分布を **Fig. 2.8** に示す。Al, Ti いずれも深さ 5 mm 付近において実験値と計算値との間に差異が認められるが、全体として計算結果は実験結果と良い一致を示している。実験値と計算値との間に差異が生じた理由としては、計算において用いた入射した粒子の付着確率や、成膜条件によって変化する堆積膜密度が実際とは異なっていたためと考えられる。

孔内成膜速度分布をより詳細に比較するために、片対数グラフにて表示した成膜速度分布を **Fig. 2.9** に示す。グラフの傾きを直線で外挿したところ、Al, Ti ともにある深さを境にして外挿線の傾きは異なっていることが分かった。外挿線の交点が示す深さは Al では 5 mm, Ti では 4 mm であり、Ti と比べて Al の方が深かった。両者ともに、外挿線の交点が示す深さよりも深い位置の方が浅い位置と比べて傾きは小さく、交点深さより浅い位置と比べて深い位置の方が成膜速度の減少は小さい様子が認められる。このことは、細孔内部に輸送されるスパッタ粒子の運動方向分布は外挿線の交点が示す深さを境にして変化することを示している。交点深さよりも深い位置では、浅い位置と比べて内壁面に到達する粒子の割合

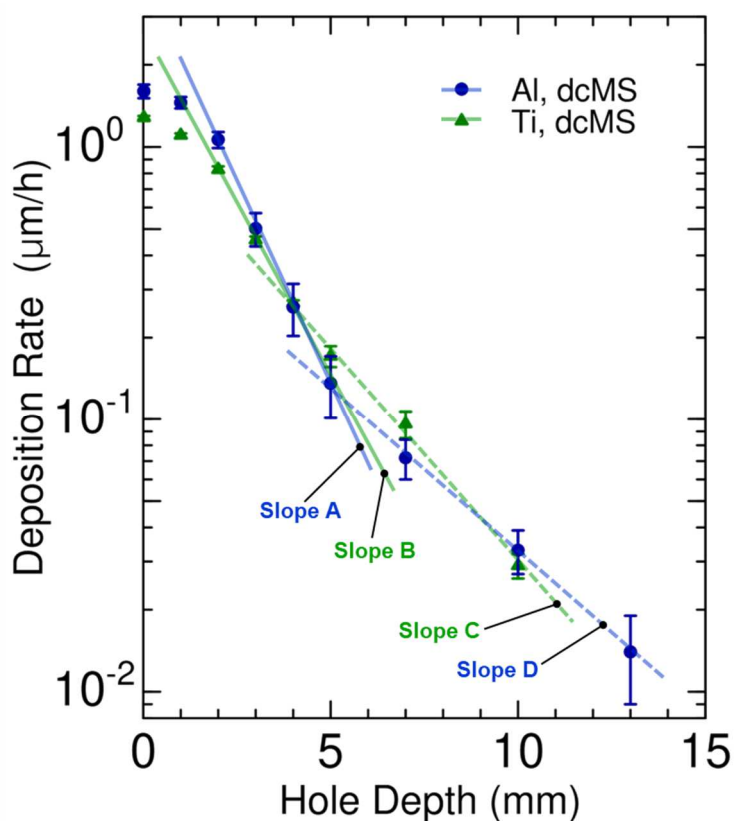


Fig. 2.9 Deposition rate of Al and Ti film on inner-wall surface shown on a semi-logarithmic scale.

は減少したと考えられる。Al と Ti とを比較すると、交点が示す深さよりも浅い位置においては、Al よりも Ti の方が傾きは小さいのに対して (Fig. 2.9 Slope A および B) , 交点深さよりも深い位置においては、逆に Ti よりも Al の方が傾きは小さい (Fig. 2.9 Slope C および D) 。すなわち Al よりも Ti の方が、交点深さより浅くおよび深くにおける傾きの差は小さい。このことは、交点深さを境にしたスパッタ粒子の運動方向分布の変化は Ti と比べて Al の方が著しいことを意味している。外挿線の傾きが小さくなるほど、すなわち成膜速度の減少が小さくなるほど細孔内部に輸送される全スパッタ粒子のうち内壁面に向かう粒子の割合は減少していき、細孔底部に向かう粒子の割合は逆に増大すると考えられる。従って、深さ 5 mm よりも深い位置において細孔内部に輸送されるスパッタ粒子の運動方向分布を両者の

間で比較すると、TiよりもAlの方が内壁面に向かうスパッタ粒子の割合は小さく、逆に細孔底部に向かう粒子の割合は大きいと言える。

Fig. 2.10に、細孔入口部分の内壁面成膜速度で規格化した成膜速度分布を片対数グラフにて示す。Fig. 2.9と同様に、Al、Tiともにそれぞれ2本の外挿線で傾きを示すことができる。外挿線の交点が示す深さはAlでは5 mm、Tiではおおよそ4.5 mmであった。AlとTiとを比較すると、細孔入口から深さ2 mmまでは両者の相対成膜速度はほぼ等しく、換言すると深さ方向の速度変化も互いに等しいと言える。深さ2 mmから5 mmまでの範囲ではAlよりもTiの方が外挿線の傾きは小さく、Tiの方が相対速度の減少は小さい様子が

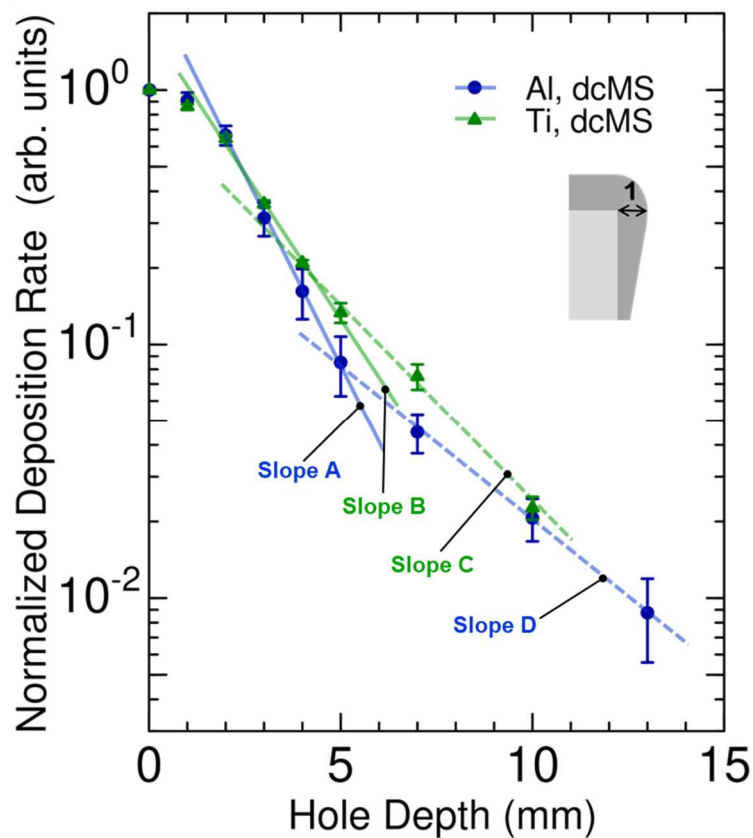


Fig. 2.10 Normalized deposition rate of Al and Ti film on inner-wall surface shown on a semi-logarithmic scale.

明瞭に認められる (Fig. 2.10 Slope A および B) . これに対して, 深さ 5 mm よりも深い範囲においては Ti よりも Al の方が外挿線の傾きは小さい, すなわち Al の方が深くなるに伴う相対速度の減少は小さい (Fig. 2.10 Slope C および D) . さらに Al と Ti との間でそれぞれが有する 2 本の外挿線の傾きの差同士を比較すると, Ti よりも Al の方が傾きの差は小さい. 従って, 細孔内部で輸送されるスパッタ粒子の運動方向分布は深さ約 5 mm を境にして Ti よりも Al の方が大きく変化したと推定される. 以上の結果から, Al, Ti いずれも成膜条件は同一であるにもかかわらず, 両者の間で細孔内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布は異なっていることが明らかとなった. 細孔入口に入射する時点における粒子の運動方向分布が両者の間で異なっているために, 細孔内部における運動方向および内壁面成膜速度分布に差異が生じたと考えられる.

2.3.2 膜断面構造

細孔内壁面に成膜した Al 膜および Ti 膜の断面 SEM 像を Fig. 2.11, Fig. 2.12 にそれぞれ示す. Al, Ti とともに, 入口近傍内壁面から深さ 7 mm における膜の内部には隙間が認められ, 孔入口方向に配向した柱状構造を形成していることが分かる. また, 両者ともに細孔深さが深くなるにつれて隙間の存在間隔は小さくなる傾向が認められる. 比較的低い運動エネルギー分布を有するスパッタ粒子が基板表面に対して垂直でない方向から入射する場合, シェドウイング効果により, 得られる薄膜の構造は入射方向に配向した緻密でない柱状構造を形成することが一般的に知られている^{17,18)}. Al と Ti とを比べると, Ti の方がそれぞれの柱状構造は明瞭に観察される. 同一深さにおける隙間の存在間隔および隙間の幅は, いずれの深さの場合も Ti の方が小さい. スパッタリング法による薄膜構造モデルは Thornton により提案されている^{19,20)}. このモデルでは, 薄膜材料の融点で規格化した相同基板温度およびプラズマを発生させるために成膜室に導入される Ar の圧力に対して, 得られる薄膜の構造が 4 つに区分されている. 相同基板温度が大きくなるに伴って, 形成される薄膜の構造は, 配向性を有し隙間が多く細い繊維状構造 (ゾーン I) , 配向性を有し隙間が少なく太い

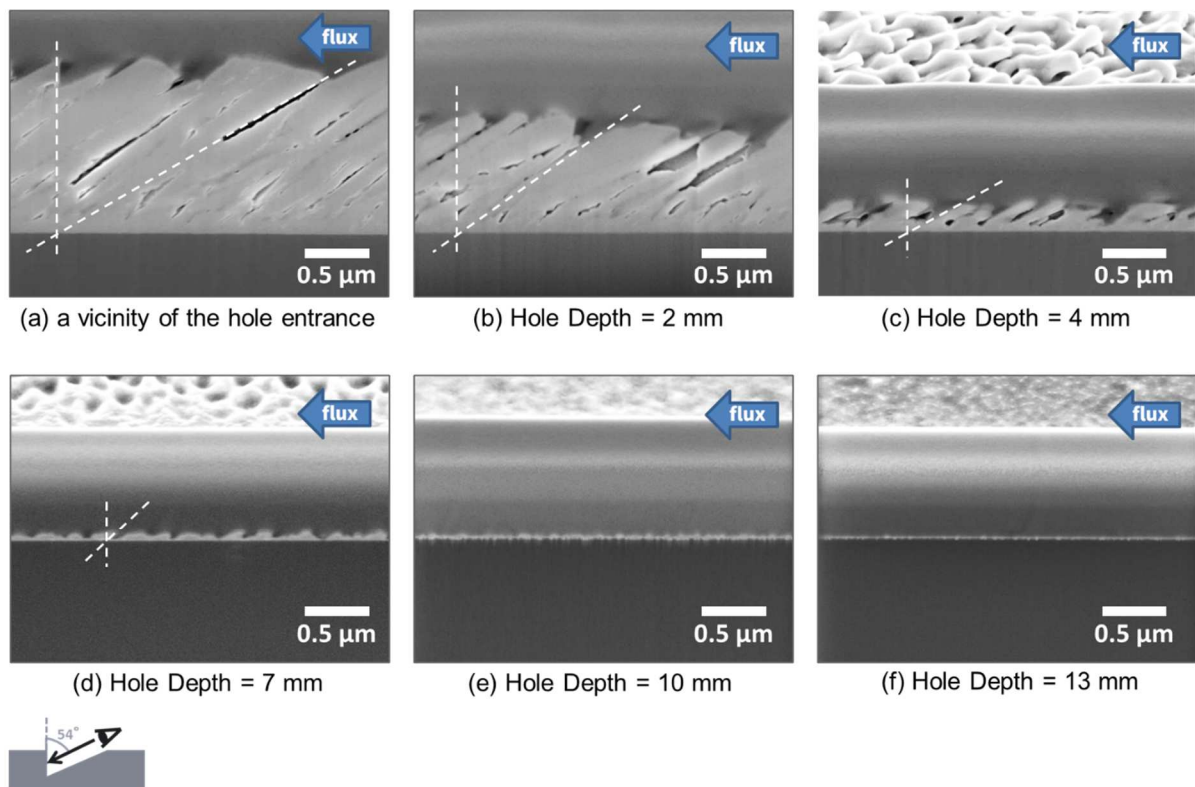


Fig. 2.1 1 Cross-sectional SEM images of Al film on inner-wall surface deposited by dcMS. The view angle is 54°. The substrate normal and the column tilt are indicated by dashed lines.

繊維構造（ゾーン T），配向性を有する柱状構造（ゾーン II），配向性を有さない多結晶構造（ゾーン III）へと変化する^{21,22}。成膜中における基板温度の上昇は，スパッタ粒子が基材表面に衝突する際の平均運動エネルギーおよび成膜速度の影響を受けることが知られている²³。本実験においては，細孔入口付近における Al の成膜速度は Ti のそれと比べて最大約 1.6 倍である（**Fig. 2.6**）。また，スパッタ粒子 1 原子が基板にもたらす熱エネルギーは，Al の方が Ti と比べて約 1.5 倍大きい²⁴。これらより，細孔内壁面への成膜中における Al および Ti の最大基板温度は互いにほぼ等しかったと考えられる。さらに Al, Ti の融点はそれぞれ 660.3 °C, 1668 °Cであることから，本実験において相同基板温度は，Al の方が Ti と

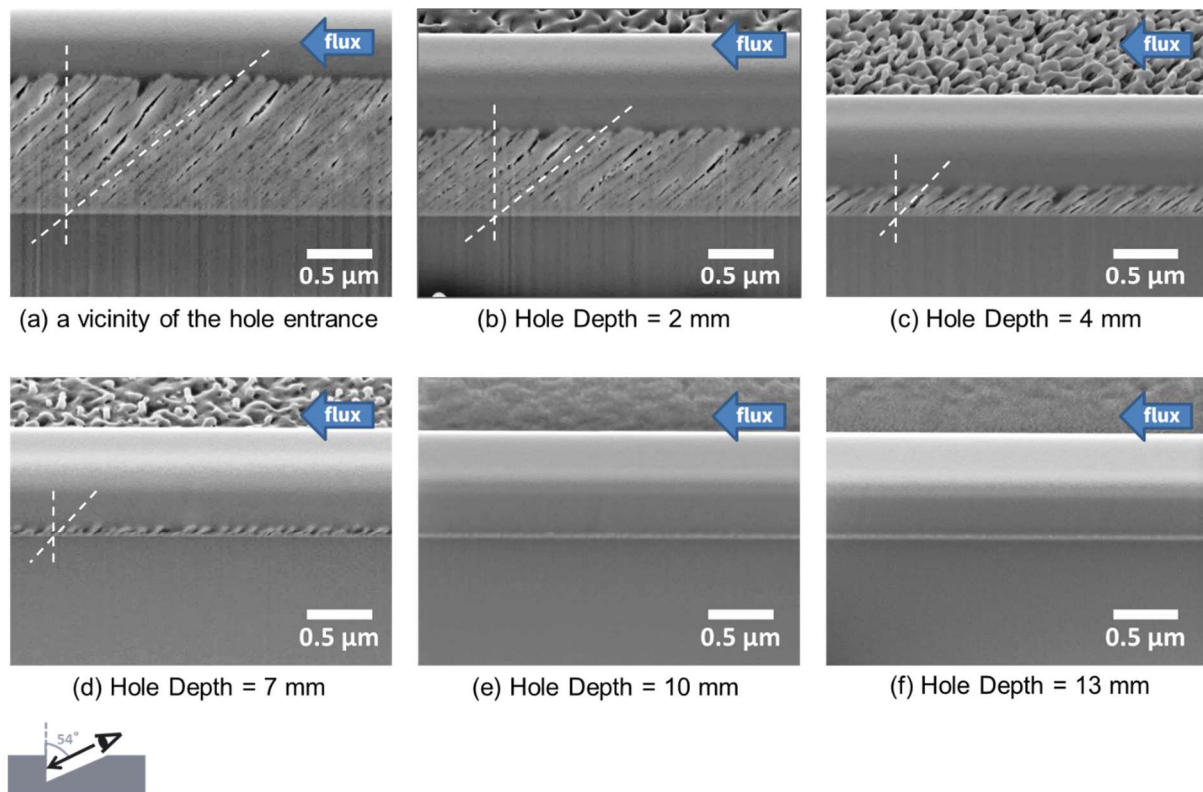
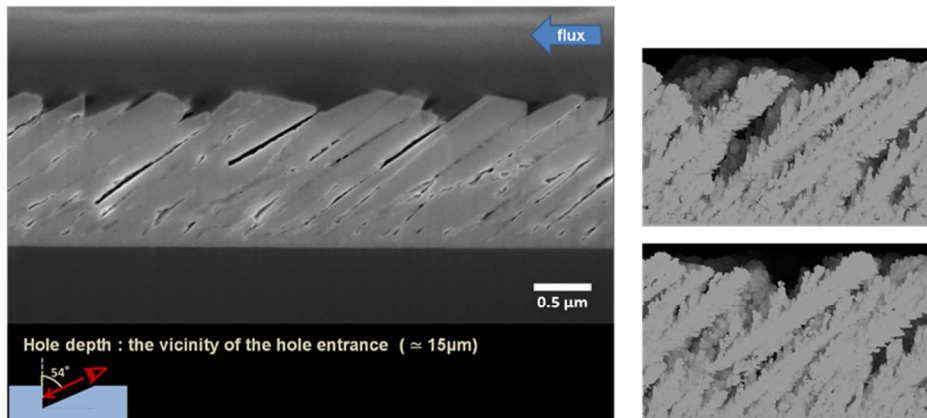
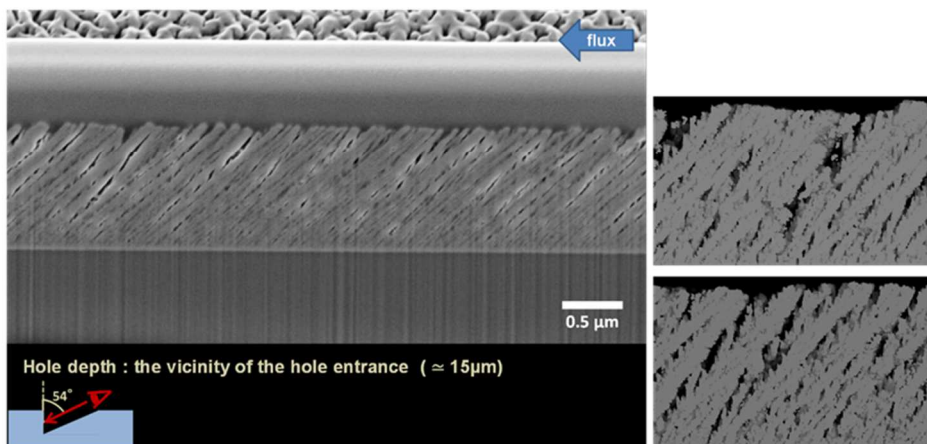


Fig. 2.1 2 Cross-sectional SEM images of Ti film on inner-wall surface deposited by dcMS. The view angle is 54° . The substrate normal and the column tilt are indicated by dashed lines.

比べて約2倍の値を示すと言える。成膜時のAr圧力は0.5 Paであり、Thorntonの薄膜構造モデルによると今回明らかとなった細孔内壁面の膜断面構造は、Al膜 (**Fig. 2.1 1**) がゾーンII、Ti膜 (**Fig. 2.1 2**) がゾーンTにそれぞれ相当することから、AlおよびTi成膜時の相同基板温度はそれぞれ0.5ないし0.6、0.2ないし0.3であったと考えられる。以上より、Al、Tiともに成膜による最大基板温度は 250°C ないし 300°C であり、AlとTiとは互いに融点が異なっていることから、得られた膜はAlがゾーンII、TiがゾーンTにそれぞれ区分される断面構造すなわちAlよりもTiの方が細い柱状構造を形成したと考えられる。細孔入口近傍の膜断面観察像と数値シミュレーションによって得られた像の比較図を **Fig.**



(a) Aluminum



(b) Titanium

Fig. 2.1 3 Observed and simulated cross-sectional images of the films on inner wall of hole entrances. Right small images show simulated results.

2.1 3に示す。それぞれ左側が観察結果，右側の縦2枚がシミュレーションによる結果を示す。Al, Tiともにシミュレーション結果においても配向した柱状構造を形成していることが確認された。AlとTiとを比べると，観察結果，シミュレーション結果いずれも柱状構造を形成するカラムの太さはAlの方が大きく，配向角はTiの方が小さい様子が認められ

る。シミュレーションで得られた細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の内壁面上における運動方向分布は、実験結果と良い一致を示していると言える。なお、Al, Ti いずれも、シミュレーション像を見ると各カラムの表面に樹枝状の構造が認められるのに対して、観察像ではいずれも認められない。シミュレーションにおけるカラム表面に到達したスパッタ粒子の表面拡散が実際とは異なっていたためと推察される。

次に膜断面 SEM 像から得られた柱状構造の配向角を **Fig. 2.1 4** に示す。観察角度 54° にて取得した画像から傾斜角を計測し、配向角 β すなわち観察角度 90° において基板表面に対して垂直方向を基準とした傾斜角を算出した。その結果、いずれの細孔深さにおいても、Ti よりも Al のほうが配向角は常に大きいことが分かった。また、Al, Ti とともに細孔入口から深さ 4 mm までは細孔深さが深くなるにつれて配向角は大きくなり、深さ 4 mm よりも深い部位では深くなるにつれて配向角は小さくなる傾向を示すことが明らかとなった。PVD 法などの気相成長法によって形成される薄膜柱状構造の配向角については、粒子入射

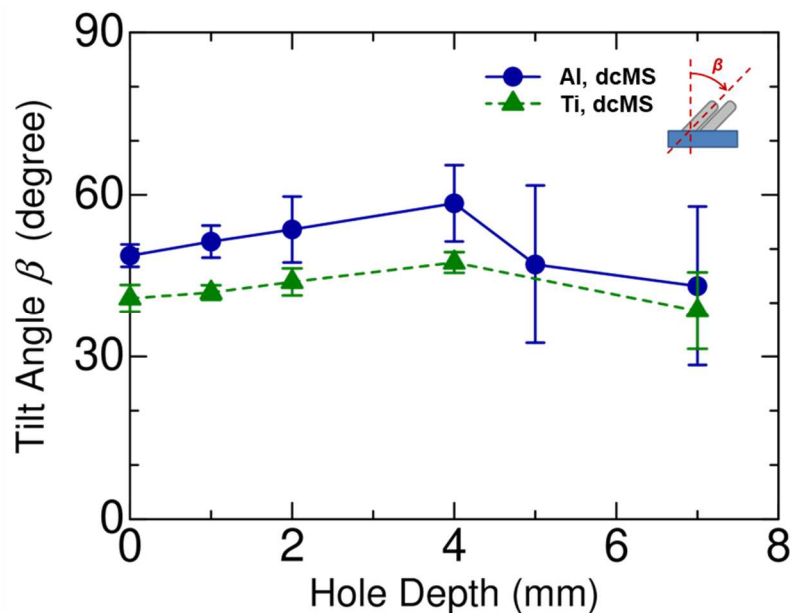


Fig. 2.1 4 Tilt angle of columns obtained by cross-sectional SEM observation.

角との関係を示す経験式^{25,26)}や理論式^{27,28)}が提案されている。比較的広範囲の実験条件下で成り立つ経験則であるタンジェント則については、下式のような理論式が提案されている²⁸⁾。

$$\tan \beta = \frac{2}{3} \frac{\tan \alpha}{1 + \Phi \tan \alpha \sin \alpha}, \quad \Phi = \frac{4}{27} \frac{h_l J}{D} \quad (2.1)$$

ただし α はスパッタ粒子束の入射角、 β は柱状構造の配向角、 h_l は柱状構造の基板からの最大高さ、 J は基板に入射するスパッタ粒子の流束、 D は付着粒子の表面拡散係数をそれぞれ示す (Fig. 2.1 5)。式 (2. 1) は、同一の入射角においては係数 Φ が大きくなるほど配向角 β は小さくなることを示している。Al と Ti の間に、スパッタ粒子の入射方向すなわち入射角 α の大きな差異はないと仮定すると、Fig. 2.1 4 に示す配向角 β の測定結果より、係数 Φ は Al よりも Ti のほうが大きいと言える。さらに、断面 SEM 観察結果 (Fig. 2.1 1, Fig. 2.1 2) から、いずれの深さにおいても基板からの柱状構造最大高さ h_l は Ti よりも Al の方が大きく、ターゲット面と相対するように配置した平面基板への成膜速度の比較結果 (Fig. 2.6) から、細孔内に入射するスパッタ粒子の流束 J は Ti よりも Al の方が大きい。従って式 (2. 1) より、細孔深さによらず Ti よりも Al のほうが配向角 β は大きい

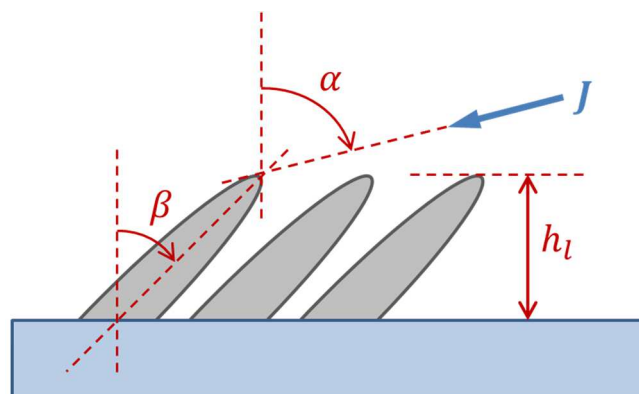


Fig. 2.1 5 Definition of notation.

理由は、Al の表面拡散係数が Ti のそれよりも大きいと考えることができる。表面拡散係数 D は基板材料の種類や結晶構造によって異なる。平面に対する Al 付着粒子の表面拡散係数は Ti のそれと比べておおよそ 100 倍の大きさを有する^{29,30)}ことが知られている。スパッタリング法による薄膜の柱状構造成長においても、Al 付着粒子の表面拡散係数は Ti のそれと比べて大きいとみなすことは妥当と考える。

Al, Ti ともに細孔入口から深さ 4 mm までは細孔深さが深くなるにつれて配向角 β は大きくなる傾向を示している。膜断面 SEM 像 (Fig. 2.1 1, Fig. 2.1 2) を見ると、Al, Ti ともに細孔深さが深くなるにつれて柱状構造の基板からの最大高さ h_l は減少していることが分かる。さらに、細孔内壁面に入射するスパッタ粒子の流束 J も細孔深さが深くなるにつれて減少する傾向にあると考えることが出来る。以上より、細孔深さが深くなるにつれて Φ は小さくなる傾向を有するために配向角 β は大きくなる傾向を示したとすることが出来る。

深さ 4 mm よりも深い内壁面においては、Al, Ti ともに、細孔深さが深くなるにつれてスパッタ粒子束の入射角 α は大きくなるにもかかわらず配向角 β は小さくなる傾向、すなわち式 (2. 1) における Φ は大きくなる傾向を示している。内壁面の深さによらず、柱状構造の基板からの最大高さ h_l 、基板に入射するスパッタ粒子の流束 J いずれも、細孔深さが深くなるほど小さくなっていることから、式 (2. 1) より深さ 4 mm 以深においては深くなるにつれて付着粒子の表面拡散係数 D は減少していくと推定される。表面拡散係数 D は次式で示される。

$$D = \nu l^2 \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \quad (2.2)$$

ここで、 ν は堆積表面原子の振動数、 l は表面原子の平均間隔、 k_B はボルツマン定数、 T は付着したスパッタ粒子の運動エネルギーに対応する温度、 E は付着したスパッタ粒子が柱状構造の表面に沿って拡散するために必要な活性化エネルギーをそれぞれ示す^{28,30)}。式

(2. 2) より，温度 T すなわちスパッタ粒子の運動エネルギーが小さくなるにつれて表面拡散係数 D は小さくなる傾向を示すことが分かる．以上のことから，深さ 4 mm よりも深い内壁面においては，スパッタ粒子の運動エネルギーが大きく減少したために，粒子束は内壁面に対して平行に近い角度で入射するにもかかわらず，細孔深さが深くなるにつれて配向角 β は小さくなる傾向を示したと推察される．

Fig. 2.1 6 に，ターゲット面と相対するように配置した平面基板に成膜した Al 膜および Ti 膜の断面 SEM 像を示す．成膜時間は内壁面成膜の時と同じ 60 分である．細孔内壁面と比較するため，細孔入口から深さ 1 mm における膜断面像も併せて示す．Al, Ti いずれも，細孔内壁面の膜断面構造とは異なり，膜内部には隙間は認められず緻密な構造を有している．基板に対して垂直方向から成膜を行う場合，シャドウイング効果が生じないことから，Al, Ti ともに膜内部に隙間は生じなかったと考えられる．Al 膜の断面像を見ると

(Fig. 2.1 6 (a)) チャネリングコントラスト像が確認されることから，ターゲット対向 Al

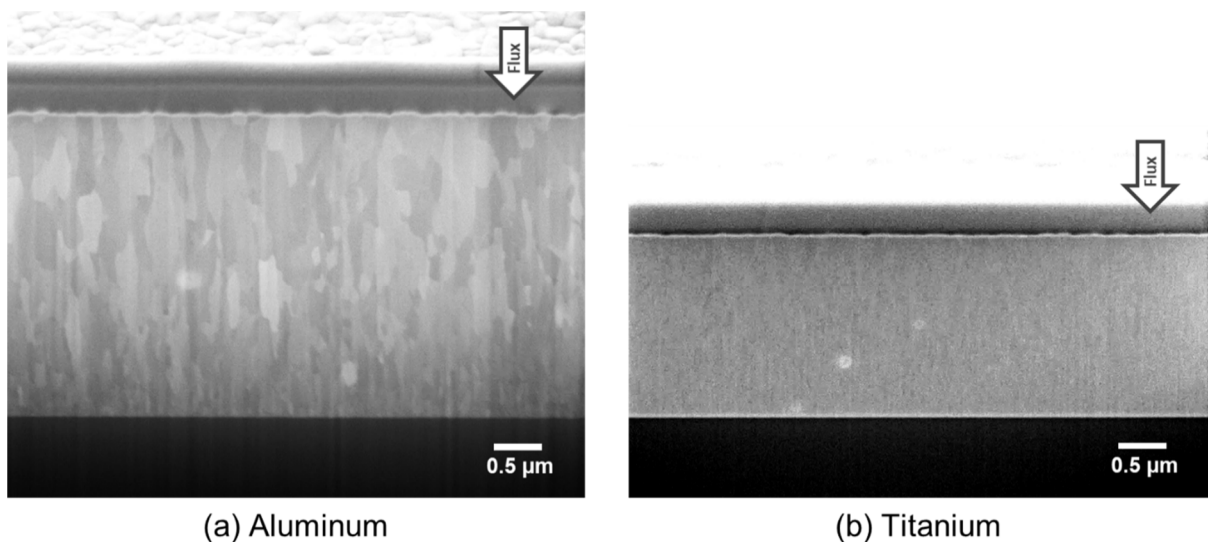


Fig. 2.1 6 Cross-sectional SEM images of (a) Al and (b) Ti film on the surface facing the target. The view angle is 54°.

膜は多結晶構造を有することが分かる³¹⁾。膜内部に存在する多くの結晶は細長く、基板に対して垂直方向に配向している傾向が見られる。これに対して、Ti膜の断面像 (**Fig. 2.1 6** (b)) からは多結晶構造を示すチャネリングコントラスト像は確認されない。ターゲット対向 Ti 膜は SEM 観察では確認できないほど小さい微結晶の集合体あるいはアモルファスであると推察される。Thornton の薄膜構造モデルによると、**Fig. 2.1 6** よりターゲット対向 Al 膜はゾーン II、対向 Ti 膜はゾーン T にそれぞれ相当すると言える。よって Al、Ti いずれもターゲット対向膜と細孔内壁膜は同一のゾーンに区分されることが分かった。換言すると、Al、Ti いずれも細孔内壁面とターゲット対向面の薄膜構造の違いはシャドウイング効果の有無によるものであり、本研究においては、スパッタ粒子の入射方向は薄膜構造モデルの区分に影響を及ぼしていないことが分かった。

2.3.3 スパッタ粒子の運動方向分布

Fig. 2.1 7 に、細孔内部で輸送されるスパッタ粒子について運動方向分布の数値シミュレーション結果を示す。細孔入口から深さ 20 mm までにおける運動方向分布の累積値をカラーマッピングで示した。横軸は方位角 ϕ 、縦軸は法線角 θ をそれぞれ表している。細孔内部におけるそれぞれの角度の定義を **Fig. 2.1 8** に示す。数値シミュレーションの結果から、方位角、法線角ともに Al の方が Ti よりも運動方向分布は小さいことが分かった。Al 粒子の運動方向は主に方位角は $\pm 10^\circ$ 以下かつ法線角は 85° 以上の領域であるのに対して (**Fig. 2.1 7** (a))、Ti 粒子の運動方向は方位角は -25° から 25° までかつ法線角は 45° から 90° までの範囲に存在する円環上の領域に分布している (**Fig. 2.1 7** (b))。換言すると、換言すると、細孔に入射した Al 粒子の多くは細孔内壁面に対してほぼ平行方向に運動するのに対して、Ti 粒子の場合は平行方向に運動する粒子の割合が小さいことを示している。

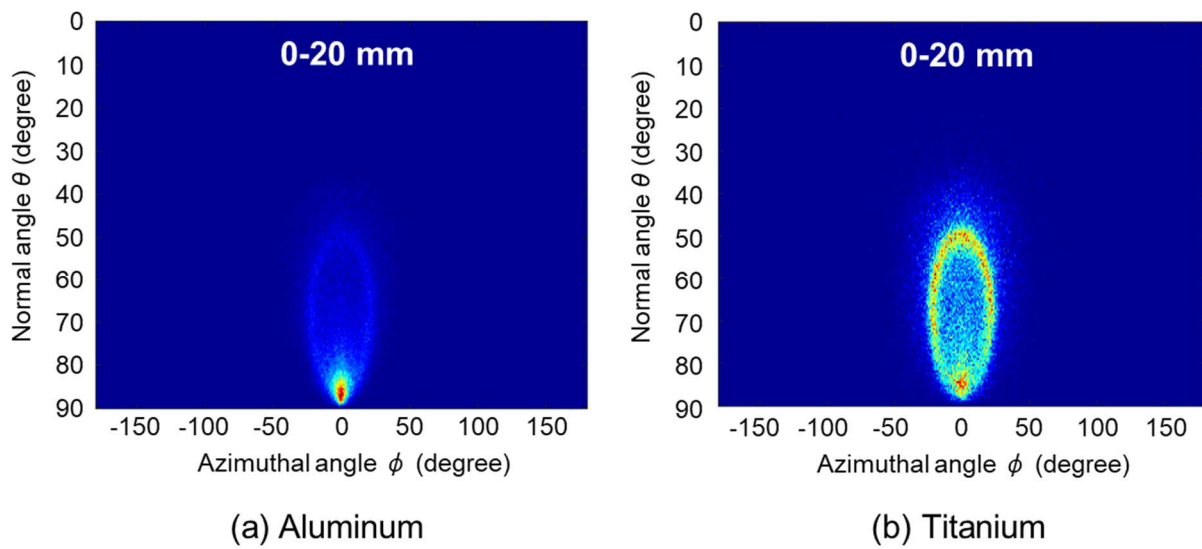


Fig. 2.18 Simulated angular distributions of sputtered particles transported into holes with a cross sectional area of $2 \times 2 \text{ mm}^2$ and a hole depth of 20 mm. These images indicate the accumulated mapping of angular distribution at the hole depth of 0 to 20 mm.

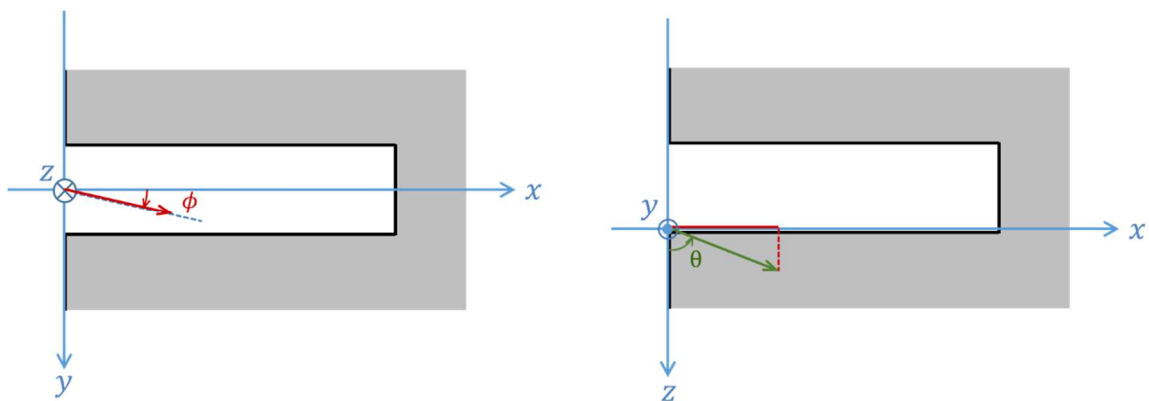


Fig. 2.17 Definition of (a) azimuthal angle ϕ and (b) normal angle θ into a hole.

Al および Ti 粒子の運動方向分布の深さ方向変化を、**Fig. 2.1 9**、**Fig. 2.2 0** にそれぞれ示す。Al、Ti いずれも細孔入口から深さ 5 mm までは楕円形状の円周上に運動方向は分布しているが、それ以深ではこの分布形状は認められない。また、いずれも細孔深さが深くなるにつれて方位角、法線角方向ともに運動方向分布は小さくなる傾向が認められる。両者ともに、運動方向分布は深くなるにつれて方位角が 0° かつ法線角が 90° に収束していく傾向が認められる。片対数グラフにて表示した相対成膜速度分布 (**Fig. 2.1 0**) は、Al、Ti いずれも 2 本の外挿線で傾きを表すことが可能であり、その交点が両者ともに深さ 5 mm 付近であった。その理由は、Al、Ti いずれも深さ 5 mm 以浅においては法線角の範囲が相対的に大きい円環の上に運動方向が分布しているのに対して、深さ 5 mm 以深においては法線角の範囲が相対的に小さい楕円形状の内部に運動方向が分布しているためであり、換言すると深さ 5 mm を境にして粒子の運動方向分布が大きく変化したためであることが明らかとなった。膜断面柱状構造の配向角の深さ方向変化 (**Fig. 2.1 4**) は Al、Ti いずれも深さ 4 mm 以浅と以深との間で逆の傾向を示した理由もまた、この深さを境にして細孔内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布が互いに大きく異なるためと言える。さらに Al の運動方向分布を見ていくと (**Fig. 2.1 9**)、細孔入口から深さ 5 mm までは楕円形状の円周上に運動方向が分布しており、スパッタ粒子の主な運動方向は赤色で示される方位角 0° 付近かつ法線角 85° から 90° までの領域であることが分かる。また深さ 5 mm 以深においても、粒子の主な運動方向は入口から深さ 5 mm までと同様の傾向を示している。従って、細孔内部における Al 粒子の運動方向は、深さによらず内壁面に対して平行な向きが支配的であると言える。Ti の運動方向分布を見ると (**Fig. 2.2 0**)、細孔入口から深さ 5 mm までは楕円形状の円周上に運動方向が分布しており、法線角が小さくなるほど存在頻度は大きくなる傾向が認められる。Al とは異なり法線角 85° から 90° までの範囲には運動方向は分布していない。

深さ 2.5 mm から 7.5 mm までにおける Ti 粒子の運動方向分布を見ると、楕円形状の円周上に運動方向の分布が認められるが、入口から深さ 5 mm までとは異なり法線角 52° 以下

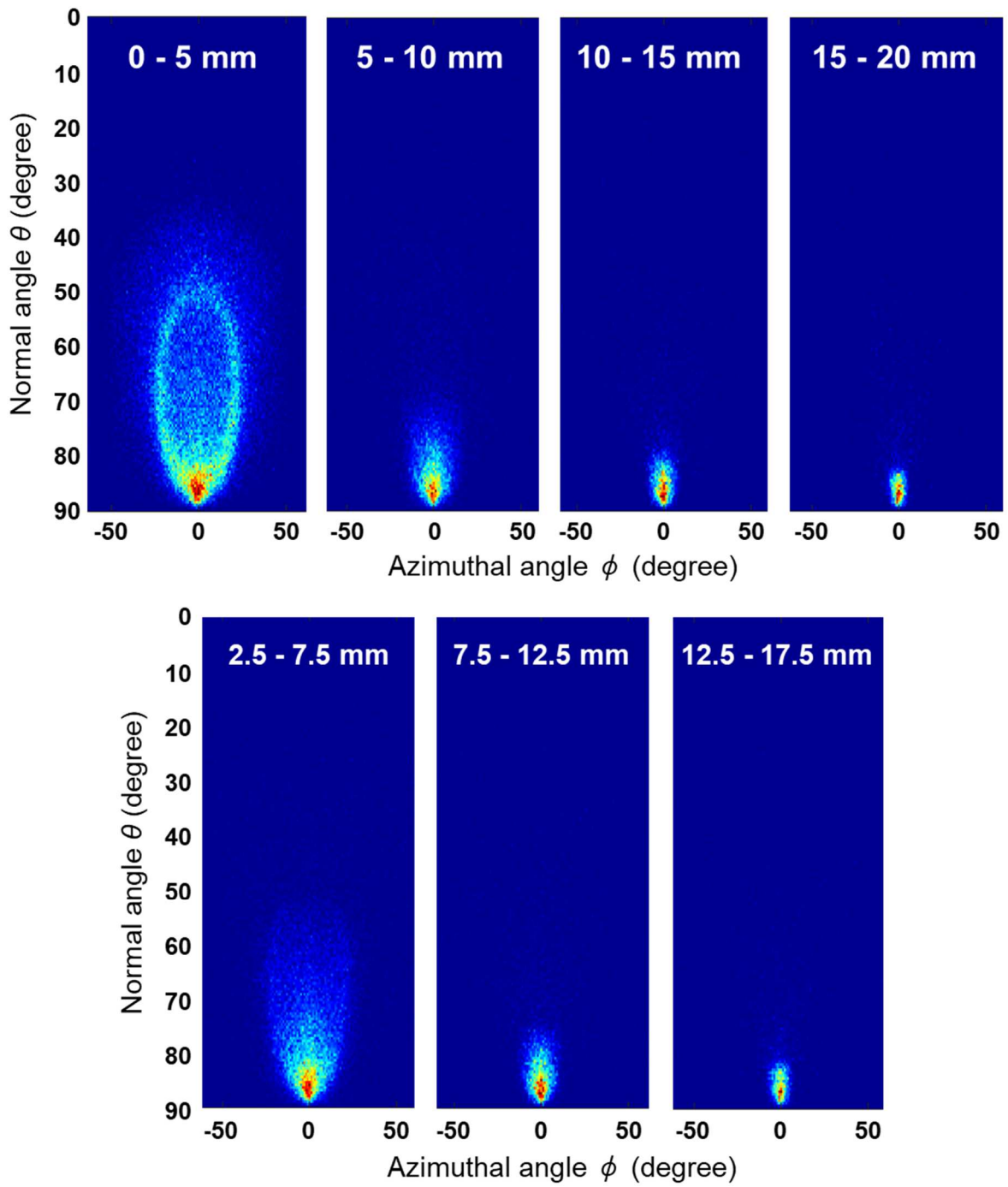


Fig. 2.19 Variation of simulated angular distributions of sputtered Al particles transported into holes with a cross sectional area of $2 \times 2 \text{ mm}^2$.

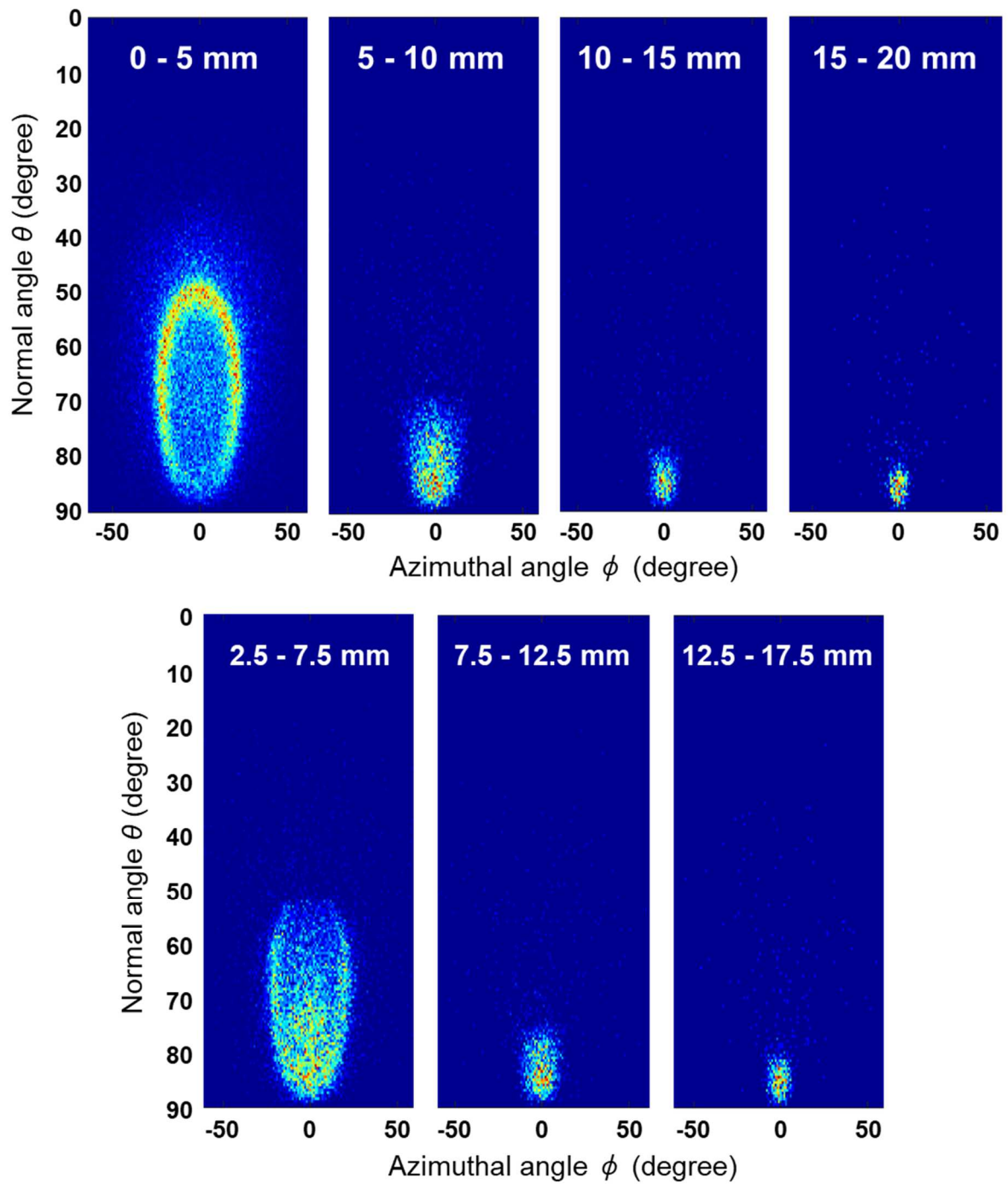


Fig. 2.20 Variation of simulated angular distributions of sputtered Ti particles transported into holes with a cross sectional area of $2 \times 2 \text{ mm}^2$.

の範囲には分布していない。また入口から深さ 5 mm までとは異なり、法線角 58° 以上の円環上における存在頻度は角度によらずほぼ一定である。さらに深さ 2.5 mm から 7.5 mm までの結果を見ると、法線角の小さい部分が欠けた円環状分布とは別に、方位角は -25° から 25° かつ法線角は 68° から 90° までの楕円内部にも運動方向はほぼ均一に分布している。円環上と楕円内部を比較すると、Ti 粒子の存在頻度は互いにほぼ等しい。深さ 5 mm 以深の結果を見ると、円環上の分布は確認されず楕円状領域のみが認められ、深くなるにつれてその範囲は小さくなる傾向、すなわち方位角の絶対値は小さく法線角の最小値は大きくなる傾向が見られる。以上のことから、細孔内部における Ti 粒子の運動方向は、深くなるにつれてその分布が小さくなる傾向にあるが、Al 粒子とは異なりいずれの深さにおいても内壁面に対して平行な運動方向は支配的でないと言える。いずれの深さにおいても細孔内壁面に対する粒子の平均入射角は Ti よりも Al の方が大きいと言えることから、式 (2. 1) によると膜断面柱状構造の配向角は常に Ti よりも Al の方が大きくなる。断面 SEM 像から得られた配向角の測長結果 (**Fig. 2.1 4**) は上記の傾向と一致している。細孔入口から深さ 4 mm までの範囲において、Al と Ti との間に生じた細孔内壁面への成膜速度の差異が、ターゲット対向基板に対する差異よりも小さくなった (**Fig. 2.5**, **Fig. 2.6**) 理由は、Ti の方が成膜速度は小さいにもかかわらず細孔入口面に対して広い角度分布で入射するため、細孔内部に輸送されるスパッタ粒子束のうち内壁面に堆積する粒子の割合は Al よりも Ti の方が大きいためであることが分かった。深さ 4 mm 以深において Ti の方が成膜速度は大きくなった理由は、その深さ範囲において Ti の方が Al よりも運動方向分布がやや広いためであることが分かった。

以降、深さごとにさらに詳しく考察する。細孔入口から深さ 5 mm まで、および深さ 2.5 mm から 7.5 mm までの数値シミュレーション結果から、細孔入口から深さ 2.5 mm までについて見ると、Al, Ti とともに運動方向は楕円円環上に分布しており、楕円の大きさすなわちその方位角および法線角の範囲は両者ともにほぼ同一である。細孔入口から深さ 2.5 mm

までの相対成膜速度が Al, Ti とともにほぼ同一である (Fig. 2.1 0) . この深さ範囲におけるスパッタ粒子の運動方向分布が互いに等しいことに起因すると考えられる.

深さ 2.5 mm から 7.5 mm まで, および深さ 5 mm から 10 mm までの数値シミュレーション結果から深さ 2.5 mm から 5 mm までについて見ると, Al 粒子の運動方向の多くは, 方位角は -10° から 10° かつ法線角は 85° から 90° までの範囲に分布しており, 方位角 0° かつ法線角 88° 付近の方向から入射する粒子の割合が最も大きい. 上記の範囲外にも運動方向の分布は認められるがその頻度は小さく, 深くなるにつれてその頻度はさらに減少していく傾向を有する. これに対して Ti 粒子の運動方向は, 方位角は -10° から 10° かつ法線角は 68° から 90° までの範囲, および法線角 55° 以上の円環上に分布している. すなわち, 深さ 2.5 mm から 5 mm までにおいては, Al では細孔内壁面にほぼ平行な方向に運動している粒子が支配的であるのに対して, Ti ではより大きい角度範囲に粒子の運動方向は分布しておりいずれの運動方向の粒子もほぼ等しい頻度で存在する様子が分かる. 片対数グラフにて表示した相対成膜速度分布 (Fig. 2.1 0) を見ると, 深さ 2.5 mm から 5 mm までにおいては Ti よりも Al の方が相対成膜速度の減少は著しい. 数値シミュレーション結果によると, Al 粒子の運動方向は細孔内壁面にほぼ平行な方向が支配的であるのに対して, Ti 粒子の運動方向は広い角度範囲に分布している. 内壁面に対するスパッタ粒子の入射角が大きくなるほど, すなわち粒子の入射方向が内壁面に対して平行に近くなるほど, 内壁面への粒子の付着率は小さくなる傾向を示すことが一般的に知られている³²⁻³⁴⁾. 以上のことから, Ti よりも Al の方が内壁面への平均入射角が小さいために, Al の方が成膜速度の減少は著しいことが分かった. ここで膜断面柱状構造の配向角を見ると (Fig. 2.1 4), 入口から深さ 5 mm までにおける配向角は, 深くなるにつれて Al, Ti いずれも大きくなる傾向を示している. シミュレーション結果は, 深くなるにつれて両者ともに粒子の平均入射角は大きくなっていく傾向を有している. また, 式 (2. 1) より入射角が大きくなるほど柱状構造の配向角も大きくなることを表している. 以上のことから, 入口から深さ 5 mm までにおいて内壁面の深さが深くなるにつれて Al, Ti いずれも薄膜柱状構造の配向角が大きくなる理由は,

深くなるほど細孔内壁面に入射するスパッタ粒子の平均入射角は大きくなる傾向を有するためであることが分かった。

深さ 5 mm から 10 mm まで、深さ 7.5 mm から 12.5 mm までおよび深さ 10 mm から 15 mm までの数値シミュレーション結果から、深さ 5 mm から細孔底部である 15 mm までについて見ると、Al、Ti いずれも粒子の運動方向は楕円状の領域に分布しており、深くなるにつれてその領域の大きさ、すなわち方位角および法線角それぞれの方向における分布範囲は小さくなる傾向を示している。また、楕円状領域の中心部分における法線角は、Al、Ti いずれも深くなるにつれて大きくなる傾向が認められる。すなわち、深さ 10 mm から 15 mm までにおいては、Al、Ti いずれも深くなるにつれてスパッタ粒子の運動方向分布は小さくなり、さらに内壁面に対して平行方向に近い方向に運動する粒子の割合がより大きくなる傾向を示している。さらに詳しく見ていくと、深さ 5 mm から 10 mm および深さ 7.5 mm から 12.5 mm までにおいては、Al よりも Ti の方が楕円状領域の大きさは大きい。これに対して、深さ 10 mm から 15 mm までにおいては逆に Al よりも Ti の方が若干小さいことが分かる。換言すると、深さ 5 mm から細孔底部である 15 mm までにおいては Al よりも Ti の方が粒子運動方向分布の深さ方向変化は大きい。Al の場合は深さ 10 mm から 15 mm までのいずれの深さにおいても、粒子の最頻運動方向を表す赤い領域の方位角および法線角はほぼ等しく、多くの Al 粒子は内壁面に対してほぼ平行方向に運動している様子が認められる。これに対して Ti の場合は、深さ 5 mm から 15 mm までのいずれの深さにおいても、粒子の運動方向はほぼ均一に楕円状に分布しており、最頻運動方向は明瞭には確認されない。片対数グラフにて表示した相対成膜速度分布 (**Fig. 2.10**) において、深さ 5 mm から 15 mm までの範囲では Al よりも Ti の方が相対成膜速度の減少が大きい理由は、この深さ範囲においてはシミュレーション結果から Al よりも Ti の方が内壁面に対する粒子の平均入射角は大きいためであることが分かった。深さ 4 mm よりも深い位置についてシミュレーション結果を見ると、Al、Ti いずれも内壁面の深さが深くなるにつれて粒子の平均入射角は大きくなる傾向を示している。すなわち、この深さ範囲においては、深くなるにつれて膜断面

柱状構造の配向角は大きくなることを示している。他方、断面 SEM 像から得られた配向角の測定結果を見ると (**Fig. 2.1 4**)、深さ 4 mm よりも深い位置における配向角は、Al、Ti いずれも深くなるほど小さくなる傾向を示している。細孔内壁面に入射する粒子の流速は、深さ 4 mm より浅い位置におけるそれよりも 4 mm より深い位置におけるその方が小さいために、深さ 4 mm 以深では薄膜柱状構造の配向角は小さくなる傾向を示したと推定される。上記は、式 (2. 1) が示す傾向と矛盾しない。

スパッタ粒子が細孔内部に進入する以前の運動方向分布を調べるために、プラズマ中の Ar 粒子がターゲット材表面に衝突した際に生じるスパッタ効果によってターゲット材構成粒子が飛散する方向分布を数値シミュレーションにて評価した。その結果を **Fig. 2.2 1** に示す。(a)、(b) は、プラズマ中 Ar の粒子をターゲット材表面に対して垂直方向から入射させた際に、Al および Ti 粒子がそれぞれ放出した方向の分布を、スパッタされた位置を原点とした相対座標で表わしている。(c) は、ターゲット材粒子が放出された方向を、ターゲット材表面に対する角度ごとに頻度分布として表したものである。スパッタリングによって放出される Al 粒子の運動方向はターゲット材表面に対して主に垂直方向である様子が認められる (**Fig. 2.2 1** (a))。放出角度分布を見ると、 0° から 2° までにおいて頻度は最大であり、 2° よりも大きくなると頻度は角度が大きくなるにつれて急激に減少していく様子が認められる。Al 粒子の放出角度の最大値はおよそ 45° だった (**Fig. 2.2 1** (c))。これに対して、Ti 粒子の放出方向は比較的広い範囲に分布している (**Fig. 2.2 1** (b))。放出角度分布を見ると、 0° 付近で頻度が最大であり、角度が大きくなるにつれて頻度は比較的緩やかに線形的に減少していく様子が認められる。放出角度の最大値はおよそ 70° である (**Fig. 2.2 1** (c))。ターゲット物質表面でスパッタされた粒子の放出角度分布は、Ti よりも Al の方がややオーバーコサインの傾向、すなわちターゲット物質表面に対して垂直方向に放出される粒子の割合は大きいという報告があり³⁵⁾、本結果と矛盾しない。理論的には、ターゲット物質を構成する原子の結合エネルギーが小さくなるほど、また原子質量が大きくなるほど、ターゲット物質表面でスパッタされた粒子の放出角度分布は顕著なオーバー

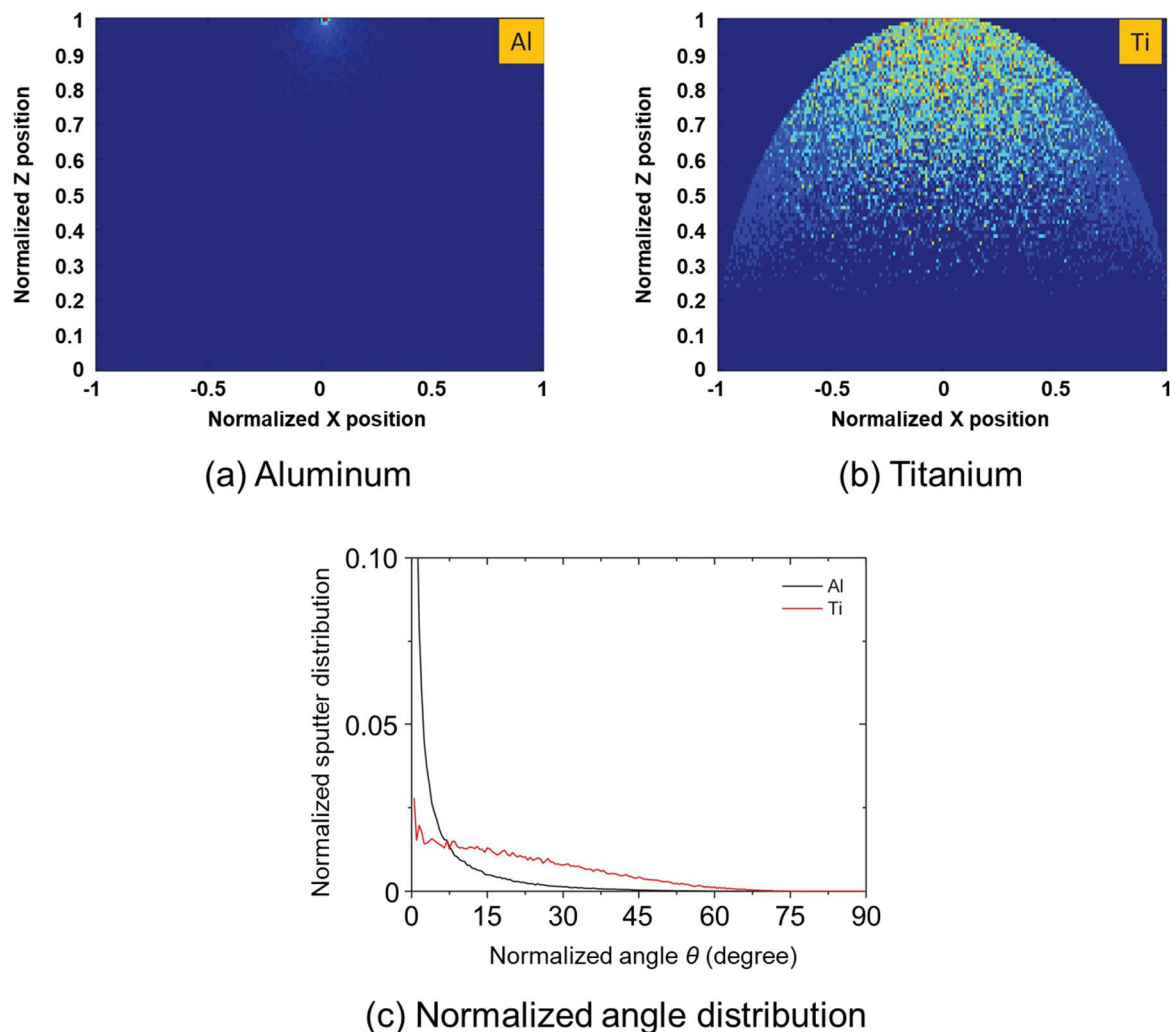


Fig. 2.2 1 Angular distributions of cathode sputtering by Ar particles.

コサイン形状となることが言われている^{4,5)}。Al, Tiの原子質量はそれぞれ27 u, 48 uである。またAl, Tiの結合エネルギーは、XPS測定によるとそれぞれ73 eV, 454 eVであることが知られており³⁶⁾、Alの値はTiのそれと比べておよそ1/6である。よって、Tiと比べてAlの方がターゲット物質表面に対して垂直方向に放出される粒子の割合は大きい理由は、Alの方が結合エネルギーは小さかったためであると推定される。細孔内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布の数値シミュレーション結果より、Alの場合は、いずれの深さにおいてもスパッタ粒子の運動方向は内壁面に対して平行方向が支配的であった (**Fig. 2.1**

9) . また Ti の場合は、細孔内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布は Al よりも大きく、分布内での頻度に偏りは認められなかった (Fig. 2.20) . 以上の結果から、Al の場合は Ar 粒子によるスパッタ現象によりターゲット材表面に対してほぼ垂直に粒子が放出されたために、細孔内部に入射する Al 粒子の運動方向は主に入口面に対して垂直方向になったことが分かった。また Ti の場合は、ターゲット材表面に対して広い角度範囲に粒子が放出されたために、細孔内部に入射する Ti 粒子の運動方向は広く分布していることが分かった。

ここで、細孔内壁面のそれぞれの深さにおいてスパッタ粒子が入射可能な角度について考察する。異なる入口寸法を有する細孔の内壁面に対して、スパッタ粒子が入射可能な角度のそれぞれの深さにおける最小値を計算した。結果を Fig. 2.22 に示す。入口寸法 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の場合は、入射可能な法線角の最小値は 68° であるのに対して、数値シミュレーションの結果 (Fig. 2.19) によると、深さ 5 mm において内壁面に入射する Al スパッタ粒子の最小法線角は 75° である。よって、細孔外部から深さ 5 mm の内壁面に入射する Al スパッタ粒子束は、途中の細孔入口部分で遮蔽されず全て入射したと考えられる。これに対して、Ti の場合は深さ 5 mm の内壁面に入射する Ti スパッタ粒子の最小法線角は 70° であり、入射可能な法線角の最小値とほぼ等しい。したがって、細孔外部から深さ 5 mm の内壁面方向に入射する Ti 粒子のうち、法線角が 70° 以下の運動方向を有する粒子が存在した場合、その粒子は細孔入口部分が妨げになり内壁面に到達しなかったと考えることができる。このことは、入口寸法が大きくなると Al の法線角度方向分布は変わらないのに対して Ti のそれは変化することを意味している。換言すると、片対数プロットによる成膜速度分布における外挿線の交点深さは、内径寸法が大きくなるにつれて Al では変化せず Ti ではより深い位置になることが推察される。センチメートル以上の内径寸法を有する管の内壁面においては、本結果で得られたような境界はいずれの深さにおいても確認されないと考えられる。内径寸法がセンチメートル以上になるとプラズマが内壁面に沿って生成することから、いずれの深さに

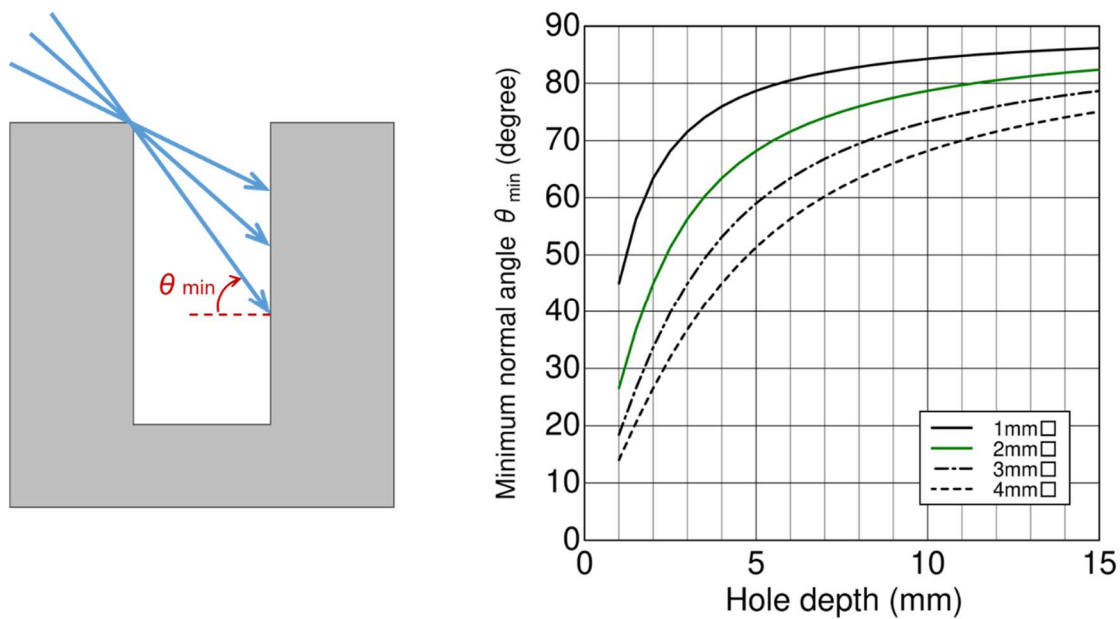


Fig. 2.22 Minimum incident angle on inner-wall surface of the hole at different entrance sizes.

においても内壁面に対して粒子は等しい角度分布で入射して堆積すると推察される。また、マイクロメートルスケールの寸法領域においては、入口付近に中性粒子が堆積すると管内部への粒子輸送が困難となることが知られており、内壁面への成膜自体が困難である。以上より、本章で得られた成膜速度の深さ方向変化は、数センチメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面に特有の結果と考える。

2.4 まとめ

$2 \times 2 \text{ mm}^2$ の正方形断面を有する細孔内壁面に Al および Ti の成膜を行い、深さ方向成膜速度分布を調査した。dcMS 法を用いて行い、細孔内部におけるスパッタリング粒子の輸送およびそれが細孔内壁面の成膜速度分布や膜構造に及ぼす影響を調査した。その結果、細孔

入口付近における内壁面成膜速度は Ti よりも Al の方が大きいものに対して、深さ 4 mm 以深における速度は Ti の方が大きくなることが示された。入口近傍の内壁面成膜速度で規格化した相対成膜速度は、入口から深さ 4 mm までは Al, Ti とともにほぼ等しいものに対して、深さ 4 mm 以深では Al よりも Ti の方が大きくなることが分かった。膜断面観察の結果、Al, Ti いずれも柱状構造が認められ、細孔入口方向に配向していた。内壁面に対する配向角は、いずれの深さにおいても Ti よりも Al のほうが大きいことが分かった。数値シミュレーションによりスパッタ粒子の運動方向分布を調査した結果、Al の場合はいずれの深さにおいてもスパッタ粒子の運動方向は内壁面に対して平行方向が支配的であったものに対して、Ti の場合は細孔内部におけるスパッタ粒子の運動方向分布は Al よりも大きく、分布内の頻度はほぼ均一であった。Al, Ti いずれも、深さ 5 mm を境にして粒子の運動方向分布は大きく変化していた。Al と Ti との間で見られた細孔内部における運動方向分布の差異は、ターゲット表面からのスパッタ粒子放出角度分布の差異に起因することが分かった。以上の結果から、細孔入口部分に入射するスパッタ粒子の運動方向分布が小さい、すなわち細孔内壁面に対して平行に運動するスパッタ粒子の割合が増加すると、ランダム方向から入射するスパッタ粒子の最大到達深さより深い位置においては内壁面への成膜速度は減少するが、より深い位置にまで成膜される傾向を有することが示された。また、成膜速度の深さ方向分布が大きく変化する深さは細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の運動方向分布が大きく変化する深さとほぼ一致しており、その深さの存在は数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面成膜に特有であることが分かった。細孔内壁面に対して平行方向に運動するイオン化スパッタ粒子を中性スパッタ粒子と同時に用いることで、内壁面のより深い位置まで成膜が実現できる可能性が示された。また、イオン化スパッタ粒子を併用することによって、成膜速度の深さ方向分布が大きく変化する深さを制御できる可能性が示された。以上より、細孔内壁面成膜の深さ方向均一性を向上させるためには、イオン化スパッタ粒子と中性粒子の併用は有効である可能性が高い。

参考文献

- 1) B. N. Chapman : "Glow Discharge Processes : Sputtering and Plasma Etching" (Wiley, 1980).
- 2) R. Berisch and K. Wittmaack, editors : "Sputtering by Particle Bombardment III. Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications" (Springer, 1991).
- 3) P. Sigmund : Phys. Rev. **184**, 383 (1969), doi:10.1103/PhysRev.184.383.
- 4) M. Stepanova and S. K. Dew : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **19**, 2805 (2001), doi:10.1116/1.1405515.
- 5) M. Horkel, K. Van Aeken, C. Eisenmenger-Sittner, D. Depla, S. Mahieu, and W. P. Leroy : J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, 075302 (2010), doi:10.1088/0022-3727/43/7/075302.
- 6) T. Nakano and S. Baba : Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 038002 (2014), doi:10.7567/JJAP.53.038002.
- 7) Y. Yamamura and M. Ishida : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **13**, 101 (1998), doi:10.1116/1.579874.
- 8) K. Van Aeken, S. Mahieu, and D. Depla : J. Phys. D. Appl. Phys. **41**, 205307 (2008), doi:10.1088/0022-3727/41/20/205307.
- 9) S. Lucas and P. Moskovkin : Thin Solid Films **518**, 5355 (2010), doi:10.1016/J.TSF.2010.04.064.
- 10) NASCAM (NA^{no}SCA^{le} Modeling) — Université de Namur, <https://www.unamur.be/sciences/physique/ur/larn/logiciels/nascam> (accessed April 23, 2023).
- 11) P. Zhang, X. Zhang, F. Li, Z. Zhang, H. Li, Y. Wang, L. Ren, and M. Liu : Coatings **9**, 361 (2019), doi:10.3390/COATINGS9060361.

- 12) J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack : Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms **268**, 1818 (2010),
doi:10.1016/J.NIMB.2010.02.091.
- 13) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler : "SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter" (James Ziegler, 2008).
- 14) P. Sigmund : Rev. Roum. Phys. **17**, 823 (1972).
- 15) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg : "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition", 2nd ed. (Wiley, 2005), doi:10.1002/0471724254.
- 16) R. A. Powell and S. M. Rossnagel, editors : "PVD for Microelectronics : Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing" (Academic Press, 1999).
- 17) A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, and A. Palmero : Prog. Mater. Sci. **76**, 59 (2016), doi:10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.
- 18) 井上尚三, 生津資大, 小寺澤啓司 : 精密工学会誌論文集 **72**, 919 (2006),
doi:10.2493/jspe.72.919.
- 19) J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol. **11**, 666 (1974), doi:10.1116/1.1312732.
- 20) J. A. Thornton : Annu. Rev. Mater. Sci. **7**, 239 (1977),
doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- 21) S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, and R. De Gryse : Thin Solid Films **515**, 1229 (2006),
doi:10.1016/j.tsf.2006.06.027.
- 22) 表面技術協会 編 : "ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎" (コロナ社, 2013).
- 23) J. A. Thornton and J. L. Lamb : Thin Solid Films **119**, 87 (1984), doi:10.1016/0040-6090(84)90160-3.
- 24) J. A. Thornton : Thin Solid Films **54**, 23 (1978), doi:10.1016/0040-6090(78)90273-0.

- 25) A. G. Dirks and H. J. Leamy : Thin Solid Films **47**, 219 (1977), doi:10.1016/0040-6090(77)90037-2.
- 26) H. J. Leamy, G. H. Gilmer, and A. G. Dirks : in *Curr. Top. Mater. Sci. Vol. 6*, edited by E. Kaldis (Elsevier Science Ltd, 1980), p. 309.
- 27) R. N. Tait, T. Smy, and M. J. Brett : Thin Solid Films **226**, 196 (1993), doi:10.1016/0040-6090(93)90378-3.
- 28) S. Lichter and J. Chen : Phys. Rev. Lett. **56**, 1396 (1986), doi:10.1103/PhysRevLett.56.1396.
- 29) E. G. Seebauer and C. E. Allen : Prog. Surf. Sci. **49**, 265 (1995), doi:10.1016/0079-6816(95)00039-2.
- 30) G. Antczak and G. Ehrlich : "Surface Diffusion : Metals, Metal Atoms, and Clusters" (Cambridge University Press, 2010).
- 31) L. A. Giannuzzi and J. R. Michael : Microsc. Microanal. **19**, 344 (2013), doi:10.1017/S1431927612014286.
- 32) H. Wu and A. Anders : J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, 065206 (2010), doi:10.1088/0022-3727/43/6/065206.
- 33) S. Hamaguchi and S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **14**, 2603 (1996), doi:10.1116/1.588993.
- 34) T. Karabacak : J. Nanophotonics **5**, 052501 (2011), doi:10.1117/1.3543822.
- 35) 酒谷淳寛, 山崎登志成, 喜久田寿郎, 吉澤壽夫, 平手博, 木田隆之 : J. Vac. Soc. Japan **54**, 184 (2011), doi:10.3131/JVSJ2.54.184.
- 36) (n.d.), <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (accessed July 25, 2022).

第3章 イオン／中性混合スパッタ粒子の輸送によるチタンの細孔内壁面膜成長

3.1 緒言

PVD法は、特に高融点金属、金属酸化物および窒化物など多様な物質のコーティング膜作製が可能であることから、成膜技術として非常に有用であり幅広く用いられている。しかしながら、dcMS法など既存のPVD法では、電荷を持たないスパッタ粒子がランダム方向から基材表面に入射するため粒子の流れ方向を制御することは困難である。これに対してイオン化PVD法 (Ionized-Physical Vapor Deposition, I-PVD) を用いるとスパッタ粒子は高い割合でイオン化され、イオン化されたスパッタ粒子は電場を制御することによりその流れ方向を制御できることから、管状構造物の内壁面奥深くにまで入射させることが可能となる^{1,2)}。特に管状構造物の入口寸法が数ミリメートル以下の場合、イオン化スパッタ粒子は細孔入口面に対して垂直、すなわち細孔内壁面に対して平行方向に運動することが知られている。

近年注目されているI-PVD法であるHiPIMS法は、大きな特徴としてイオン化率の高いスパッタ粒子を得ることが可能であり、成膜基板への入射方向および運動エネルギー分布の制御をより精密に行うことができる点にある³⁾。また、プラズマ中におけるスパッタ粒子のイオン相対量が制御可能である点も特徴的である。本章では、前章で取り扱った中性スパッタ粒子だけでなく、細孔入口に対して垂直に入射するイオン化スパッタ粒子をともに含む粒子束が数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面の成膜に及ぼす影響を、HiPIMS法を用いて調査する。膜材料として、高いイオン化率を得られることが知られているTi⁴⁾を用いることで、プラズマ中に含まれるイオン化スパッタ粒子の相対量を制御し、イオン化粒子相対量が細孔内部の輸送挙動および内壁面膜成長に及ぼす影響を調査する。

3.2 実験方法

ターゲット材には、直径 76.2 mm、厚み 5 mm、純度 99.999 %の円状平面 Ti 板を用いた。放電ガスには Ar を用い、チャンバー内の圧力が 0.5 Pa となるようガス流量は 53 sccm 一定にした。パルス電力の印加には、HiPSTER1 型パルス発生器および 1 kW の直流出力を有する HiPSTER1-DCPSU 型電源（いずれも Ionautics 社）を用いた。成膜する基板には、面方位が (100) 面の単結晶シリコンウエハを用い、成膜前にアセトンおよびエタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。楕歯形状を有するステンレス板を 2 枚のシリコンウエハで挟むことにより、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の正方形断面かつ 15 mm の深さを有する細孔を形成した。これにより内壁面に成膜した薄膜の分析を可能にした。細孔入口と Ti ターゲットの距離は、細孔内壁面への成膜速度を向上させるために、一般的に用いられる値 100 mm よりも小さい 60 mm とした。細孔入口はレーストラック直下すなわちターゲット中心点から 25 mm の位置に配置した。HiPIMS 法は dcMS 法など既存の PVD 法と較べてドロップレットの発生が少ないことが知られているため⁵⁾、ピーク電流密度を変化させた際にプラズマ中イオンフラックス比の影響が成膜状態に最も顕著に表れるレーストラック直下を配置場所として用いた。さらに比較のために、細孔入口に隣接して表面がターゲットと相対する向きに別途シリコン基板を配置して成膜を行った。基材およびターゲット材の配置図を **Fig. 3.1** に示す。成膜時の基板バイアス電圧は -50 V であり、意図的な加熱は行わなかった。ピーク電流密度の違いによる成膜状態の影響を調べるために、ターゲットへの時間平均印加電力 220 W、およびパルス幅 100 μs の下、パルス周波数を 100, 200 および 500 Hz にてそれぞれ成膜を行った。成膜時間はいずれも 60 分間である。

それぞれのピーク電流密度におけるプラズマ中のイオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子の存在比を相対比較するために、発光分光法 (Optical Emission Microscopy, OES) によるプラズマ分析を行った。OES 分析には、線密度 1200 lines/mm を有する回折格子、iStar ICCD DH320T 型低光量 CCD 検出器 (Andor Technology 社) および MS3501i 型分光器 (SOL Instruments 社) を用いた。プラズマ光の収集は直径 9.5 mm のコリメートレンズを

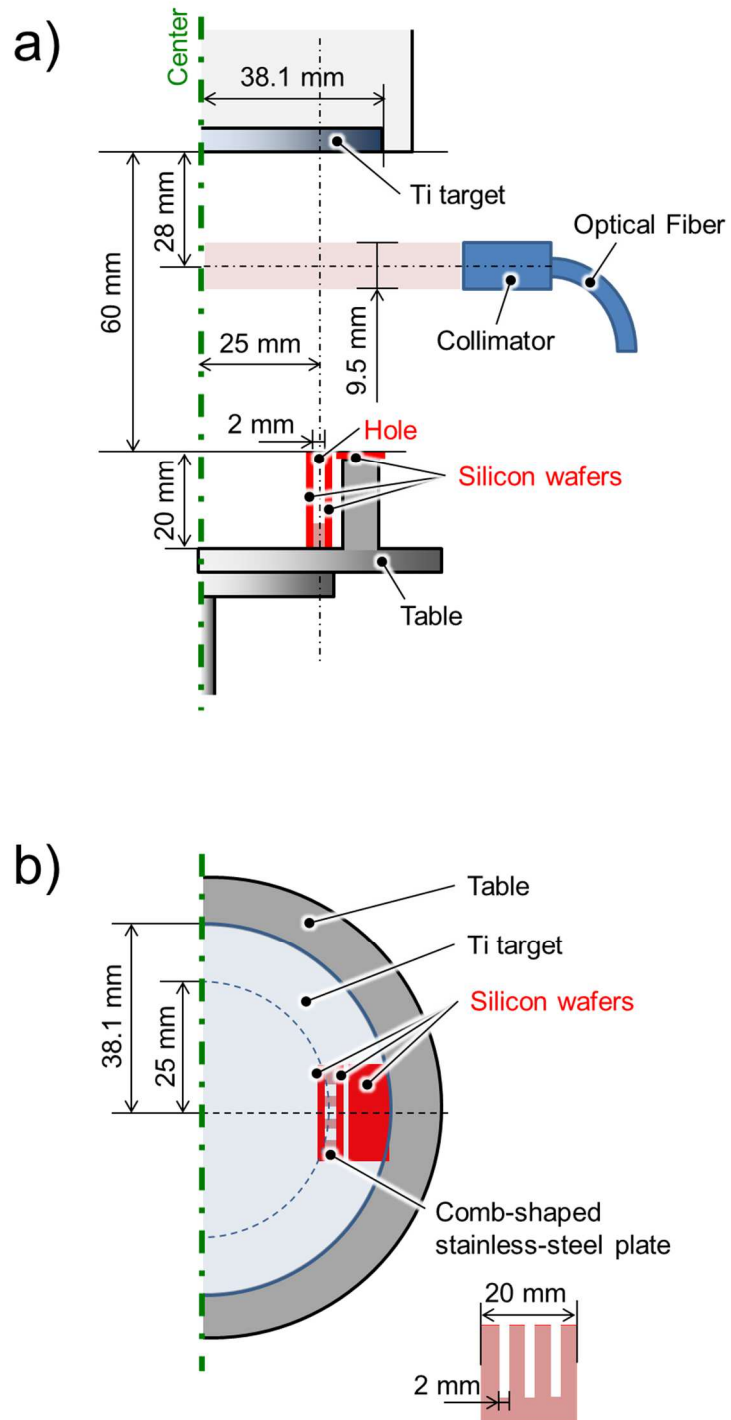


Fig. 3.1 Schematic views of the experimental set-up : (a) side view,
(b) projected top view.

装着した光ファイバーを通して行ない、プラズマ内円筒領域の発光情報を取得した。コリメートレンズの先には防着ハニカムチューブを装着しており、その先端面はターゲット面の下方 28 mm かつターゲット中心から半径方向 55 mm の位置に、ターゲット面に対して垂直に配置した (Fig. 3.1)。

細孔内壁面に成膜した薄膜の断面出しは集束イオンビーム法 (Focused Ion Beam : FIB) により、得られた膜断面の観察は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) によりそれぞれ行った。両者ともに、XVision 200TB 型集束イオンビーム加工観察装置 (SII NanoTechnology 社) を用いた。膜断面の観察は垂直方向に対して 54° から行い、得られた画像から膜厚を計測した⁶⁾。

3.3 結果と考察

3.3.1 プラズマ特性

プラズマ放電時にターゲットへ印加した電圧と生じた電流の代表的なパルス波形をそれぞれ Fig. 3.2 に示す。パルス周波数が減少するにつれて、ピーク電流値は増大する様子が確認できる。ターゲットへの時間平均印加電力およびパルス幅は条件によらず一定であることから、周波数が高くなるにつれて 1 パルス当たりの印加電力は低下する。ターゲット印加電圧をほぼ -500 V となるように調整した結果、周波数が高くなるほどピーク電流値は小さくなる放電条件が得られた⁷⁻⁹⁾。用いたターゲットの寸法から換算した結果、パルス周波数が 500, 200 および 100 Hz におけるピーク電流密度はそれぞれ 0.3, 0.9, 2.5 A/cm²であった。各ピーク電流密度におけるプラズマ発光スペクトルを Fig. 3.3 に示す。各ピークの同定には、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) のデータベースを用いた¹⁰⁾。OES で得られた各ピークの発光強度は発光種の絶対量を示していないが、イオン化粒子および中性粒子に由来するそれぞれの発光強度の比を互いに比較することによって、プラズマ中のイオン相対量を半定量的に評価することは可能である^{4,11)}。それぞれのピーク電流密度における Ti⁰ に対する Ti¹⁺ の発光強度比を Fig. 3.4 に示す。Ti⁰ に対する Ti¹⁺ の発光強度比は、異なる発光

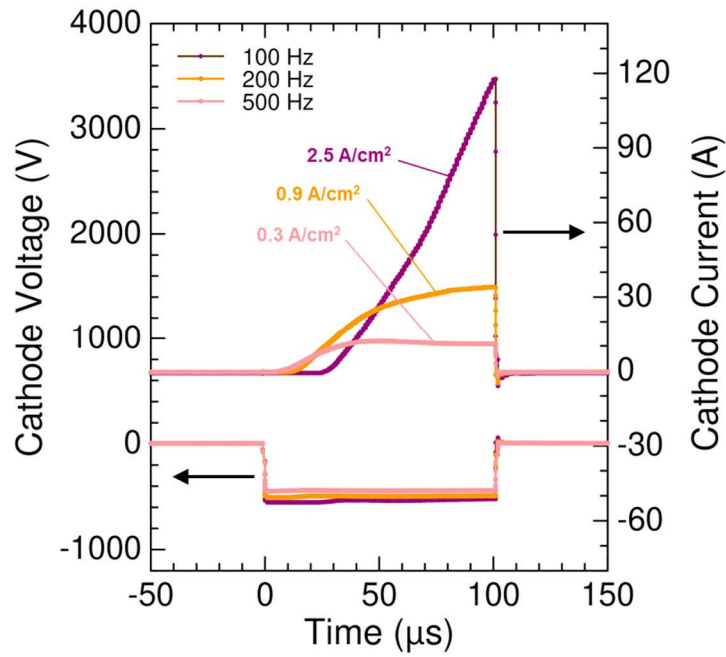


Fig. 3.2 Typical waveforms of the cathode voltage and current during HiPIMS discharge using a Ti target under a constant mean power of 220W, and a pulse length of 100 μ s.

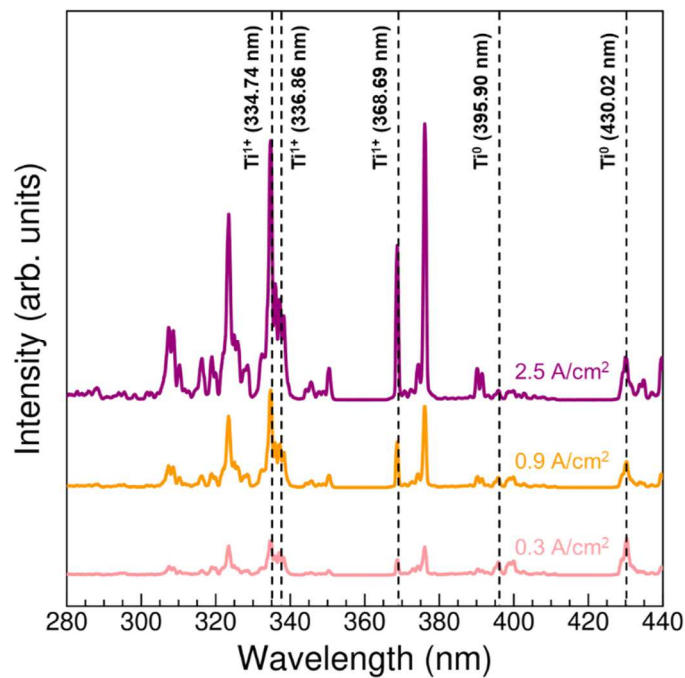


Fig. 3.3 Time-averaged optical emission spectra of HiPIMS discharge during Ti sputtering in Ar atmosphere at different peak current densities.

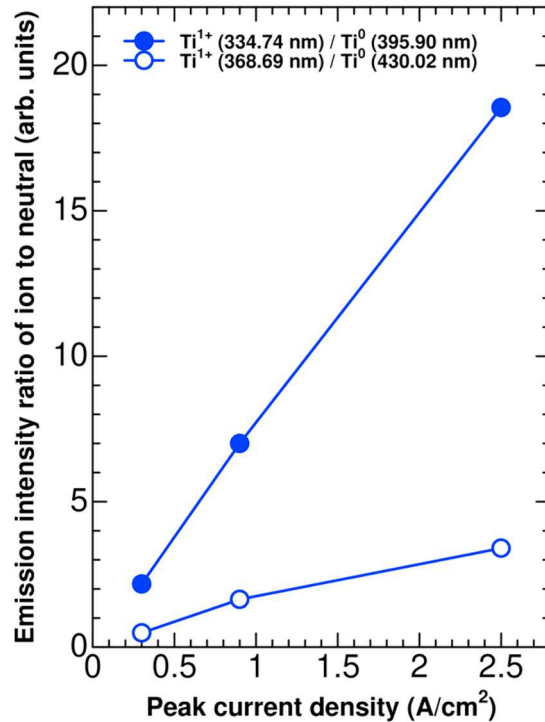


Fig. 3.4 OES peak intensity ratios of ion-to-neutral particles for Ti at different peak current densities.

波長を採用した場合でも、ピーク電流密度が大きくなるにつれて増大している様子が確認できた。本結果よりパルス周波数が小さくなるにつれてピーク電流密度は大きくなり、プラズマ中のイオン相対量は増大する傾向にあることが確認された。

3.3.2 成膜速度分布

それぞれのピーク電流密度において細孔内壁面に成膜した Ti 膜の光学像を **Fig. 3.5** に示す。それぞれの像は、ピーク電流密度が(a) 2.5 A/cm², (b) 0.9 A/cm², および(c) 0.3 A/cm² における成膜結果であり、(d) は dcMS 法による成膜結果である。成膜時間はいずれも 60 分である。各光学像における横方向の帯は成膜された Ti 膜を、周囲の暗い部分は成膜されていない剥き出しのシリコン基板を示している。HiPIMS 法における成膜では、ピーク電流

が小さくなるにつれて内壁面のより深い位置まで Ti 膜が形成されている様子が認められる。ピーク電流密度が 0.3 A/cm^2 および 0.9 A/cm^2 の場合は、10 mm 以上の深さまで成膜されている様子が明瞭に確認される。

それぞれのピーク電流密度における Ti 膜の成膜速度分布を Fig. 3.6 に示す。その結果、いずれの深さにおいてもピーク電流密度が大きくなるにつれて成膜速度は減少していた。す

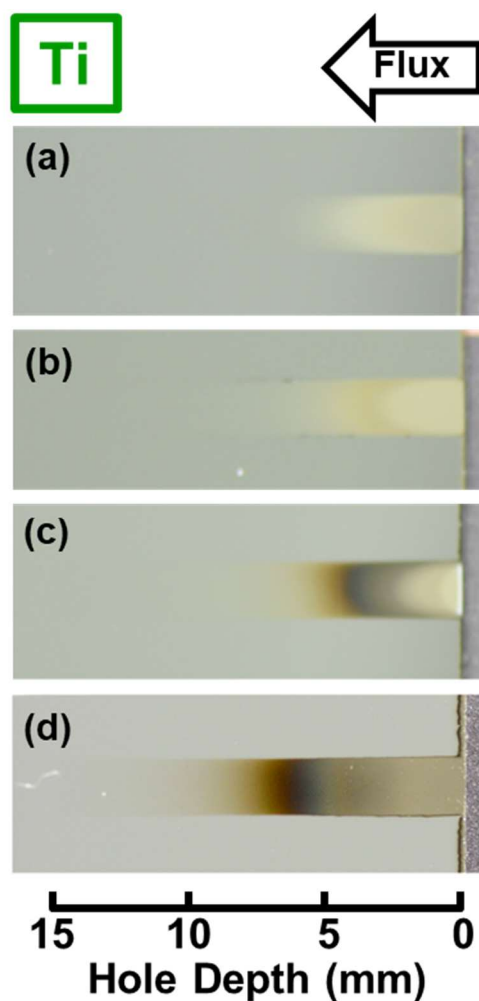


Fig. 3.5 Optical images of Ti films deposited on the inner-wall surfaces of rectangular holes by HiPIMS at peak current densities of (a) 2.5, (b) 0.9, and (c) 0.3 A/cm^2 , and (d) deposited by dcMS shown in chapter 2. Each film had the same deposition time of 60 min.

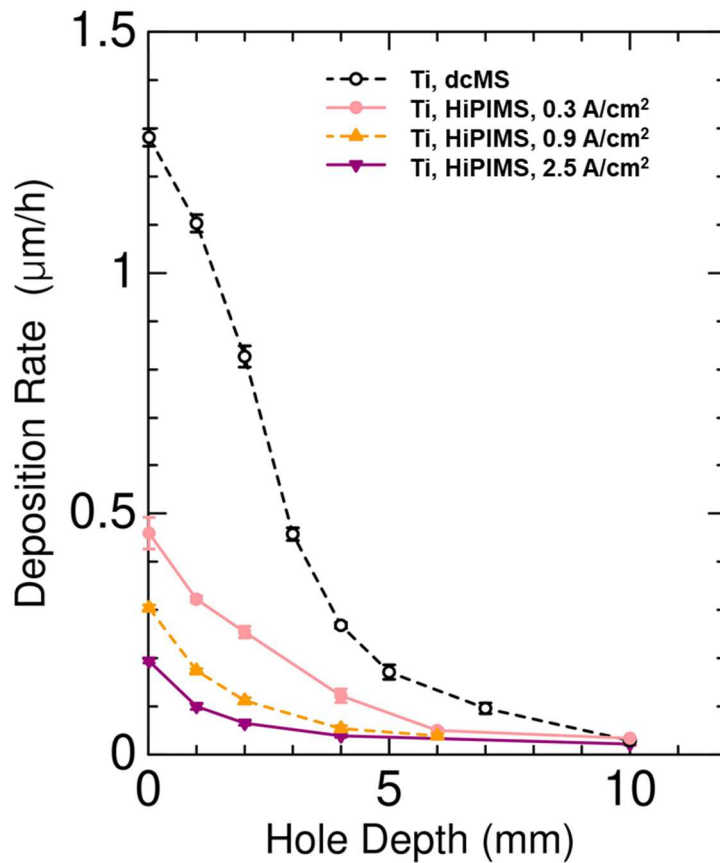


Fig. 3.6 Deposition rate of Ti films on inner-wall surface under different current densities.

なわち、プラズマ中のイオン化スパッタ粒子相対量が大きくなるほど内壁面の成膜速度は減少することを意味している。また dcMS 法と HiPIMS 法を比較すると、いずれのピーク電流密度においても dcMS 法の方が成膜速度は大きかった。dcMS 法で主に発生する中性スパッタ粒子は、シース内で加速されず孔入口面に対してランダム方向に入射することが知られている。また、HiPIMS 法などの I-PVD 法で発生するイオン化スパッタ粒子は、シース厚みが細孔入口寸法と比べて大きい場合には、プラズマシース内で加速された後孔入口面に対して垂直に入射することが知られている¹²⁻¹⁴⁾。HiPIMS 放電によるピーク電流密度の違いすなわち生成したイオン化スパッタ粒子相対量の違いに応じてプラズマ密度は変化することか

ら、ピーク電流密度が異なるとシース厚みも異なる。HiPIMS 放電によって得られる電子温度 T_e が 2 eV、およびプラズマ電位が 20 eV の条件下において¹⁵⁾、基板バイアス電位が -50 V の場合に計算によって得られたシースの厚みと電子密度との関係を **Fig. 3.7** に示す^{16,17)}。本実験の条件下においては、いずれの場合もプラズマ密度はおおよそ $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ 付近であることから^{15,18,19)}、シース厚みは 1 mm 付近であり細孔入口寸法 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の半分の値であることが分かる。よって、本実験の条件下では、シースは細孔内部に侵入しておらず、その形状は細孔入口部分周囲の基材平面部と平行にすなわち平坦に形成されていると考えられる。従って本実験においては、イオン化スパッタ粒子はプラズマシース内で加速された後孔入口面に対して垂直に入射していると考えられる。以上のことから、**Fig. 3.6** の結果は、ピーク電流密度が増大するにつれてイオン化スパッタ粒子の相対量が増加し、細孔内壁

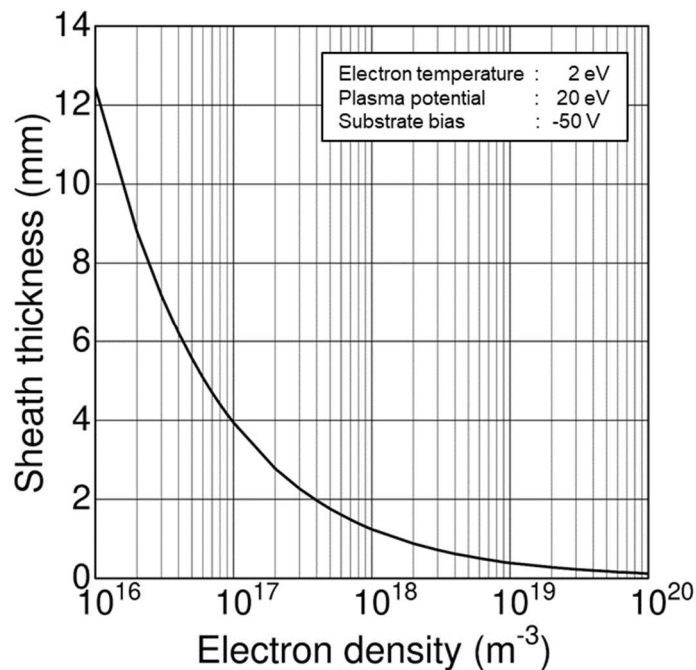


Fig. 3.7 Calculated sheath thickness as a function of a negative bias under an electron temperature of 2 eV, a plasma potential of 20 eV and a substrate bias of -50 V.

面に対して平行方向に運動するスパッタ粒子の割合は増大したために内壁面に到達する粒子の割合は減少したとすることができる²⁰⁾。

ターゲット面と対向するように配置した平面基板への成膜速度を **Fig. 3.8** に示す。細孔内壁面と比較するため、細孔入口から深さ 1 mm における成膜速度も併せて示す。内壁面だけでなく対向面についても、ピーク電流密度すなわちイオン化スパッタ粒子相対量が増大するにつれて成膜速度は減少している様子が確認される。また dcMS 法による成膜速度は、HiPIMS 法によるいずれの成膜速度よりも大きい。HiPIMS 法においては、プラズマ中の金属イオン相対量が増大するほど成膜速度は低下することが知られており²¹⁾、細孔内壁面における成膜速度の差異自体は、成膜面形状に特有な現象ではないことを示している。

内壁面に形成された膜の膜厚均一性を評価するために、細孔入口部分の内壁面成膜速度で規格化した成膜速度分布を **Fig. 3.9** に示す。HiPIMS 法によるそれぞれの結果を比較すると、深さ 3 mm 以下においては、ピーク電流密度 0.3 A/cm² における相対成膜速度は 0.9、

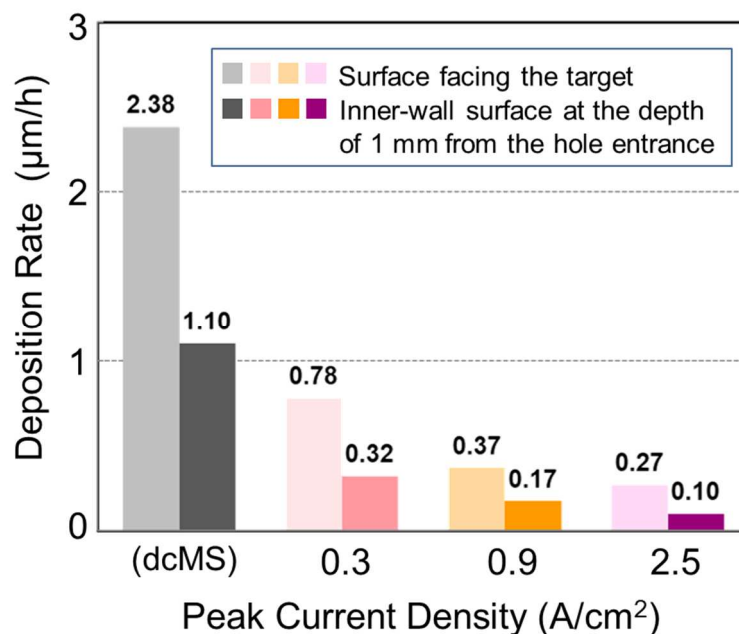


Fig. 3.8 Deposition rate of Ti films on the surface facing the target and the inner-wall surface at the depth of 1 mm from the hole entrance.

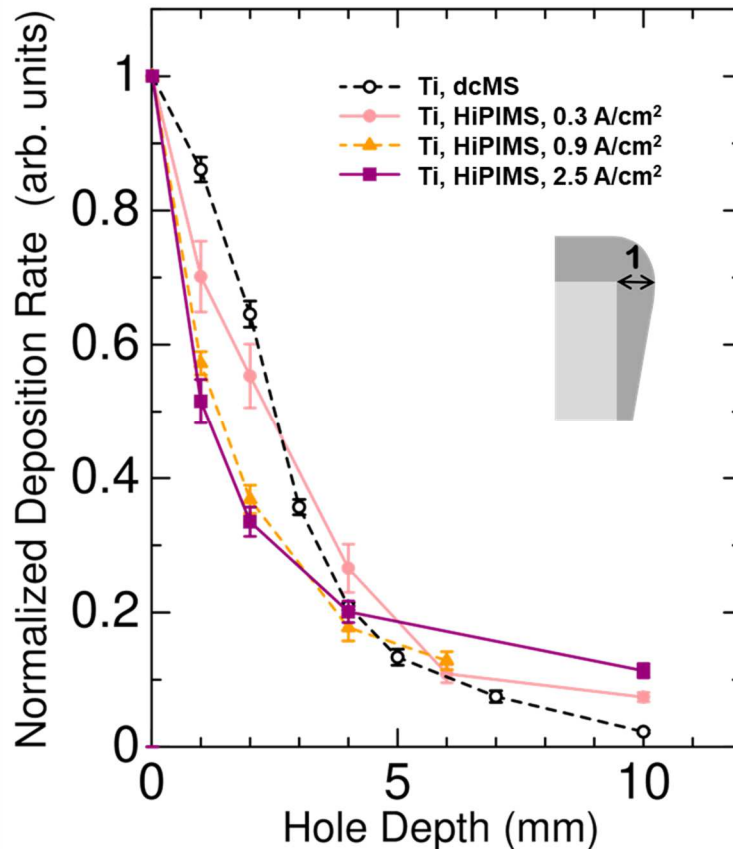


Fig. 3.9 Normalized deposition rate of Ti films on inner-wall surfaces to the value of the entrance of inner-wall surface.

2.5 A/cm²におけるそれらよりも目立って大きく、さらにピーク電流密度が大きくなるほど相対成膜速度は小さくなっていく傾向が認められる。これに対して深さ 5 mm 以上においては、ピーク電流密度が大きくなるほど、わずかではあるが相対成膜速度は大きくなっていった。dcMS 法と HiPIMS 法の結果を比較すると、深さ 3 mm 以下においては、dcMS 法による結果の方が HiPIMS 法によるそれぞれの結果よりも相対成膜速度は大きいものに対して、深さ 5 mm 以上においては、dcMS 法の方が相対速度は小さいことが確認された。プラズマ中のイオン相対量が大きくなるにつれて、細孔内壁面に対して平行方向に運動するイオン化スパッタ粒子の割合が増大した、すなわち細孔内部のより深い位置にまで輸送されるスパッタ

粒子数は増大したために、細孔内壁面の深い部位における相対成膜速度は大きくなる傾向を示したと考えられる。以上の結果から、イオン相対量を変化させたことによる相対成膜速度の変化は、入口寸法（一辺の長さ 2 mm）のおおよそ 2 倍の深さ（4 mm）を境にして逆の傾向となることが示唆された。

孔内成膜速度分布をより詳細に比較するために、片対数グラフにて表示した成膜速度分布を Fig. 3.10 に示す。グラフの傾きを直線で外挿したところ、いずれの条件においてもある深さを境にしてグラフの傾きは異なっていることが分かった。外挿線の交点より深い位置の方が浅い位置よりも傾きは小さい様子が認められる。また、それぞれの結果に対する 2 本

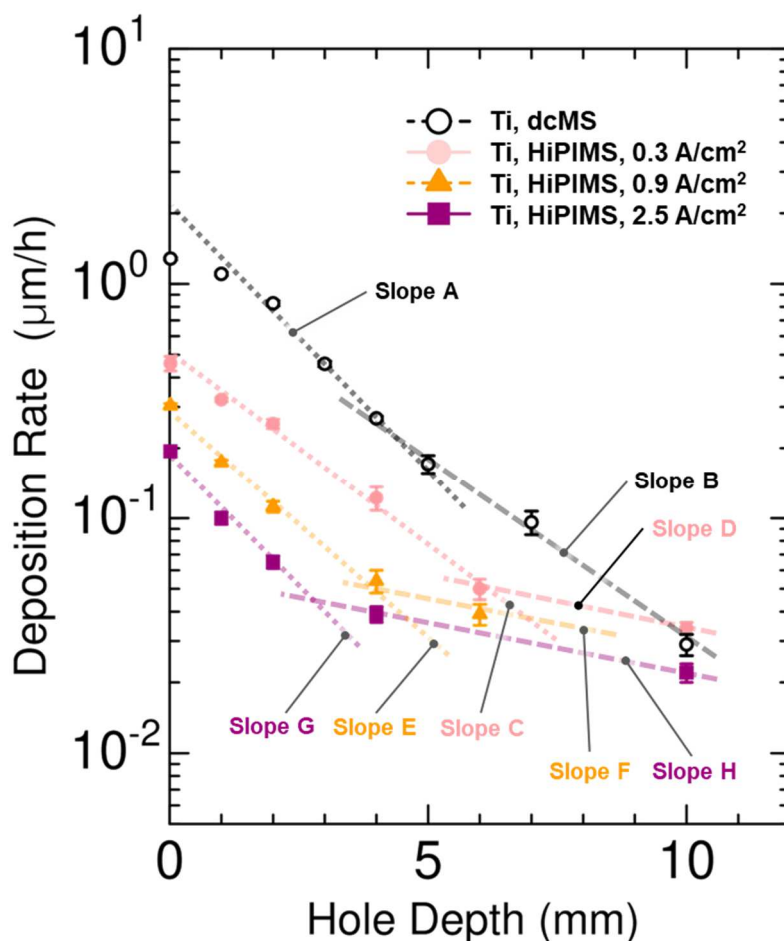


Fig. 3.10 Deposition rate of Ti films on inner-wall surface at different peak current densities shown on a semi-logarithmic scale.

Table 3.1 Hole depths at the intersections and the negative slopes obtained from Fig. 3.10.

	Hole depth at the intersection (mm)	Negative slope ϕ (mm ⁻¹)	
		Lesser than the intersection depth	Greater than the intersection depth
dcMS	4.3	0.51 (Slope A)	0.36 (Slope B)
HiPIMS, 0.3 A/cm ²	5.6	0.37 (Slope C)	0.13 (Slope D)
HiPIMS, 0.9 A/cm ²	3.9	0.45 (Slope E)	0.13 (Slope F)
HiPIMS, 2.5 A/cm ²	2.7	0.50 (Slope G)	0.13 (Slope H)

の外挿線を見ると、交点が示す深さは互いに大きく異なっていることが分かった。Fig. 3.10より得られた外挿線の交点および傾きを Table 3.1 に示す。

HiPIMS 法によるそれぞれの結果を比較すると、外挿線の交点よりも深い位置においては、ピーク電流密度によらずグラフの傾きは互いにほぼ同一であるのに対して (Fig. 3.10 Slope D, F および H) , 交点よりも浅い位置においては、ピーク電流密度が大きくなるにつれて傾きは大きくなる傾向が認められる (Fig. 3.10 Slope C, E および G) . 換言すると、交点深さで浅いにおいては、プラズマ中のイオン化粒子相対量が増大するにつれて外挿線の傾きは大きくなる傾向を示している。また、外挿線の交点が示す深さは、ピーク電流密度が大きくなるほど小さくなっている様子が認められた。換言すると、イオン化粒子相対量が増大するにつれて交点深さは浅くなる傾向が認められた。dcMS 法と HiPIMS 法の結果を比較すると、dcMS 法の方が2本の外挿線の傾きの差は小さく、交点深さで浅い、以深いずれも HiPIMS 法と比べて dcMS 法の方がグラフの傾きは大きい (Fig. 3.10 Slope A および B) . 換言すると、いずれの深さにおいても、中性スパッタ粒子による成膜の場合と比べてイオン化粒子を含む場合の方が外挿線の傾きは小さい。交点深さを見ると、dcMS 法における交点深さは 4.3 mm であり、HiPIMS 法 0.3 A/cm²における交点深さ (5.6 mm) よりも小さく、0.9 および 2.5 A/cm²における交点深さ (それぞれ 3.9 mm, 2.7 mm) よりも大きい。

ここで横 w_x 、縦 w_y の入口寸法を有する管状構造体について、管内部に輸送されるスパッタ粒子の流束について考える。管内部に輸送される粒子束を u_p 、管内側壁面に損失する粒子束を u_d とすると、スパッタ粒子が dz 進む際に影響を与える内壁面の総面積は

$$2w_x dz + 2w_y dz = 2(w_x + w_y) dz \quad (3.1)$$

であることから、深さ z におけるスパッタ粒子の数密度を $n_{(z)}$ とすると、粒子束の連続則より物質収支式は以下のように表せる²²⁾。

$$n_{(z+dz)} u_p w_x w_y = n_{(z)} u_p w_x w_y - n_{(z)} u_d \cdot 2(w_x + w_y) \cdot dz \quad (3.2)$$

入口形状が正方形の場合は

$$w_x = w_y = W \quad (3.3)$$

なので、式(3.2)は以下のようなになる。

$$n_{(z+dz)} u_p W^2 = n_{(z)} u_p W^2 - 4n_{(z)} u_d W dz \quad (3.4)$$

変形すると

$$\frac{n_{(z+dz)} - n_{(z)}}{dz} = -\frac{4}{W} \cdot \frac{u_d}{u_p} \quad (3.5)$$

従って

$$n_{(z)} = n_{(z=0)} \exp\{-\phi z\} \quad (3.6)$$

ただし

$$\phi = \frac{4}{W} \cdot \frac{u_d}{u_p} \quad (3.7)$$

スパッタ粒子数密度 $n_{(z)}$ は深さ z における内壁面への成膜速度に対応すると考えると、 ϕ は Fig. 3.10 における外挿線の傾きと見なすことができる。Fig. 3.10 ではグラフの傾きはいずれの条件も直線の組み合わせから成るので、各条件について ϕ は2つの値を有すると言える。 u_d は管内壁面に堆積するスパッタ粒子の数密度を表しており、スパッタ粒子の化学種、内壁面の材質やその表面状態などに依存すると言える。また、 u_p は細孔内部において底面に向かうスパッタ粒子の粒子束すなわち管内壁面に対して平行方向に運動する粒子の数密度を示しているため、プラズマ中のイオン相対量が小さくなるほど u_p は大きくなる。従って式(3.7)は、 u_d が成膜条件によらず一定であるならば、プラズマ中のイオン相対量が大きくなるにつれて ϕ は小さくなることを示している。換言すると、細孔入口面にランダム方向から入射する中性スパッタ粒子に由来する ϕ と、入口面に対して垂直入射するイオン化粒子由来の ϕ は互いに値が異なっており、イオン化粒子由来の ϕ のほうが小さい値であることを示している。よって HiPIMS 法と dcMS 法を比較すると HiPIMS 法の方が ϕ は小さく、HiPIMS 法においてはピーク電流密度が大きくなるほど ϕ は小さくなることを式(3.7)は示している。Fig. 3.10 において、HiPIMS 法と dcMS 法のグラフの傾きを比較すると、交点よりも浅い位置 (Slope C, E, G と Slope A)、深い位置 (Slope D, F, H と Slope B) いずれも HiPIMS 法の方が傾きは小さい傾向を示しており、式(3.7)から予想される上記の傾向と一致する。

HiPIMS 法におけるそれぞれのグラフの傾きを比較すると、交点よりも深い位置ではピーク電流密度によらず傾きはほぼ等しく (Slope D, F および H)、交点よりも浅い位置では

ピーク電流密度が大きくなるほど傾きは大きくなる傾向が見られた (Slope C, E および G) . 交点よりも深い位置では (Slope D, F および H) , いずれの条件においても細孔内壁面に対して平行方向に運動するイオン化粒子が輸送されて堆積するために, 細孔内部を輸送される粒子数に対する内壁面への堆積粒子数比に相当する u_d/u_p はピーク電流密度によらず一定となり, その結果外挿線の傾きは等しくなったと考えられる. これに対して, 交点よりも浅い位置では (Slope C, E および G) , ピーク電流密度が大きくなるにつれて外挿線の傾きは大きくなる傾向を示している. 式 (3.7) より外挿線の傾きが大きくなるにつれて u_d/u_p は大きくなることから, ピーク電流密度が大きくなるにつれて u_d/u_p すなわち u_d は大きくなる傾向を有すると言える. 換言すると, イオン化粒子相対量が大きくなるにつれて, 輸送される流束中の中性スパッタ粒子相対量は減少するにもかかわらず内壁面に堆積するスパッタ粒子の数密度を表す u_d は増大傾向を示している. ピーク電流密度が大きくなるにつれて, 流束に含まれる中性スパッタ粒子の運動方向分布が広がったために, u_d は減少する傾向を示したと推察される. すなわち, イオン化スパッタ粒子相対量が異なると, 中性スパッタ粒子成分の運動方向分布が変化することを本結果は示唆している.

Fig. 3.10 を見ると, いずれの結果もグラフの傾きは外挿線の交点を境にして異なり, 交点よりも浅い位置と比べて深い位置の方が傾きは小さい. HiPIMS 法においては, いずれの条件もイオン化粒子と中性粒子の両方が細孔内を輸送されていることから, 外挿線の交点が示す深さより深い位置にはランダム方向に運動しながら輸送される中性粒子は到達せず, 細孔内壁面に対して平行方向に運動するイオン化粒子のみが輸送されたために傾きが変化したと考えられる. 式 (3.7) より, 管内側壁面に損失する流束 u_d が小さくなるにつれてグラフの傾き ϕ は小さくなることから, 外挿線の交点より浅い位置と比べて深い位置の方が u_d は小さく言える. イオン化粒子と中性粒子の両方が含まれるスパッタ粒子束の場合は内壁面に対して平行でない方向に運動する粒子の割合が存在するのに対して, イオン化粒子のみからなる粒子束の場合は粒子の運動方向は主に内壁面に対して平行方向であることから, イオン化粒子のみの粒子束の方が内壁面への付着確率すなわちそれに関連する因子 u_d は小さ

くなると考えられる¹⁴⁾。以上より、実験結果と式(3.7)から導かれた上記の傾向は一致すると言える。また、ピーク電流密度が大きくなるにつれて外挿線の交点が示す深さは小さくなる傾向が認められる。ピーク電流密度すなわちプラズマ中に含まれるイオン化粒子が増大するほど、細孔内部に輸送される中性粒子の割合は小さくなることから、成膜速度分布に及ぼすイオン化粒子の影響はより顕著になり、その結果ランダム方向に運動する中性粒子が影響を及ぼす最大深さである外挿線の交点が示す深さは小さくなる傾向を示したと考えられる。

他方 dcMS 法については、2本の外挿線 (Slope A および B) が示す傾きの差異は HiPIMS 法の結果と比べて非常に小さい。第2章で得られた結果によると、深さ 4 mm 以浅では中性スパッタ粒子の運動方向は広い角度分布を有しているのに対して、深さ 4 mm 以深では内壁面に対して比較的平行に近い運動方向を有している。しかしながら、シース内で運動方向がコリメートされるイオン化粒子と比較すると、深さ 4 mm 以深における中性スパッタ粒子の方が運動方向分布は広いことから、2本の外挿線 (Slope A および B) が示す傾きの差異は HiPIMS 法による結果よりも小さくなったと考えられる。

3.3.3 膜断面構造

それぞれのピーク電流密度の下で細孔内壁面に成膜した Ti 膜の断面 SEM 像を **Fig. 3.1 1** に示す。ピーク電流密度が大きくなるにつれて、同一深さにおける成膜速度は小さくなり、膜内部の隙間が減少する様子が認められる。ピーク電流密度 0.3 A/cm^2 および dcMS 法の結果を見ると、いずれの深さにおいても膜の内部に隙間が認められ、孔入口方向に配向した柱状構造を形成していることが分かる。比較的低いエネルギー分布を有するスパッタ粒子が基板表面に対して垂直でない方向から入射する条件で成膜を行うと、シャドウイング効果により入射方向に配向した柱状構造を有する薄膜が形成されることは一般的に知られている^{23,24)}。以上より、プラズマ中のイオン相対量が大きくなるほど Ti 膜はより緻密に成膜されると言える。イオン化粒子はプラズマシース内で加速されるのに対して中性粒子はシース内で

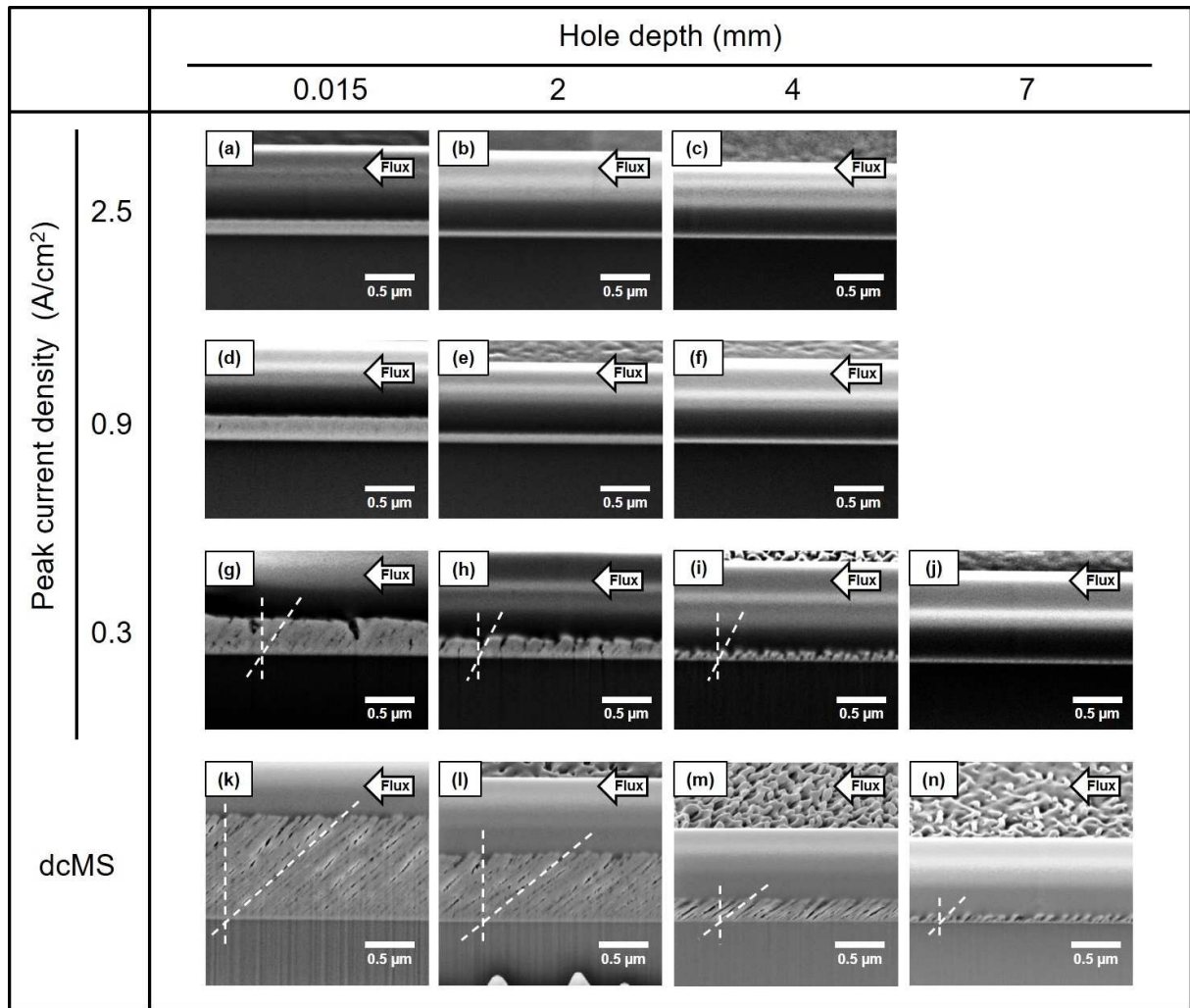


Fig. 3.1 1 Cross-sectional SEM images of Ti films on inner-wall surface by HiPIMS under three different peak current densities and by dcMS. The view angle is 54°. The substrate normal and the column tilt are indicated by dashed lines.

加速されないことから、イオン化粒子の方が中性粒子よりも細孔入口面に入射する平均運動エネルギーは大きい。また、基板に到達したスパッタ粒子の運動エネルギーが大きくなるほど粒子の表面拡散は促進される²⁵⁾。よって、ピーク電流密度が大きくなるにつれてプラズマ中で運動エネルギーが大きいイオンの相対量が増大し、それに伴って内壁面に到達するスパッタ粒子の平均エネルギーは増加したため、形成される膜の隙間は減少したと考えられる。ピーク電流密度 0.3 A/cm² においては、他のピーク電流密度の場合と比較して、内壁面に到

達したスパッタ粒子の平均運動エネルギーは小さいため、表面拡散した粒子は堆積膜の隙間を埋めるには至らなかったと考えられる。

次にピーク電流密度 0.3 A/cm^2 および dcMS 法における膜断面 SEM 像から得られた柱状構造の配向角を Fig. 3.12 に示す。観察角度 54° にて撮影した画像から傾斜角を計測し、配向角 β すなわち観察角度 90° において基板表面に対して垂直方向を基準とした傾斜角を算出した。その結果、いずれの深さにおいても dcMS 法と比べてピーク電流密度 0.3 A/cm^2 の方が配向角は小さい様子が確認された。また、ピーク電流密度 0.3 A/cm^2 では内壁面の深さが大きくなるにつれて配向角は小さくなるのに対して、dcMS 法では内壁面深さが大きくなるにつれて配向角は大きくなり、深さ 4 mm を超えると小さくなる傾向が認められた。粒子の平均運動エネルギーが小さい蒸着法による薄膜については、配向角と粒子入射角との関係を示す経験式が提案されているが²⁶⁻²⁸⁾、実験値と一致する角度範囲が限られており²⁴⁾、

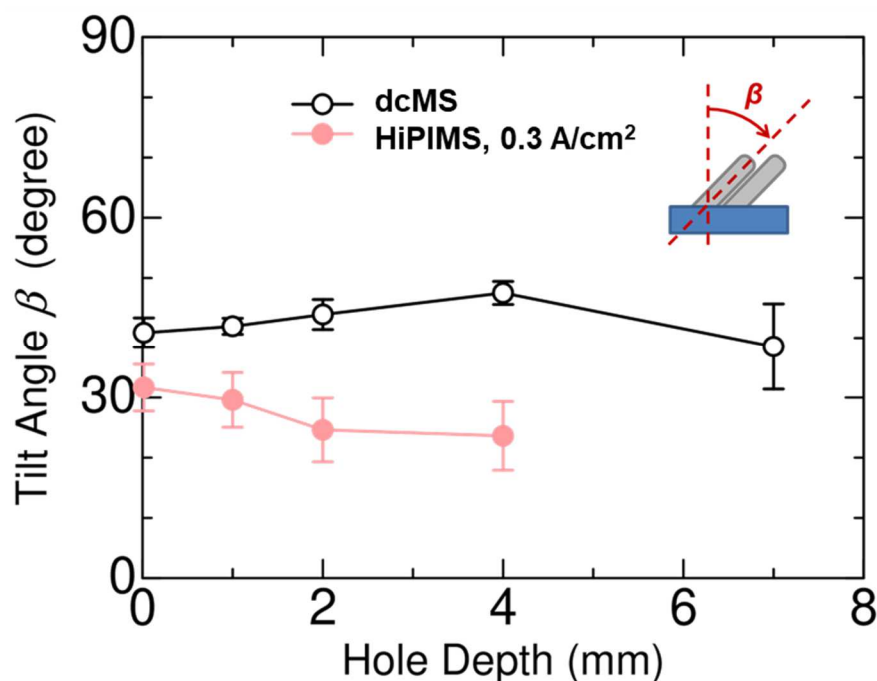


Fig. 3.12 Tilt angle of the columns obtained by cross-sectional SEM observation of Ti films.

HiPIMS 法のように高いエネルギー分布を有する粒子について知見はほとんど存在しない²³⁾。本結果では、dcMS 法と比べてピーク電流密度 0.3 A/cm^2 の方がプラズマ中のイオン相対量は大きいことから、細孔内部に輸送されるスパッタ粒子の流束は dcMS 法よりもピーク電流密度 0.3 A/cm^2 の方が大きいと考えられる。基板に入射する粒子の流束が大きくなるほど配向角は小さくなることから²⁹⁾、dcMS 法よりもピーク電流密度 0.3 A/cm^2 の方が小さい配向角を示したと考えられる。さらにピーク電流密度 0.3 A/cm^2 を見ると、内壁面の深さが大きくなるにつれて配向角は小さくなる傾向が確認された。内壁面の深さが大きくなるほど、輸送されるスパッタ粒子に含まれる中性粒子の内壁面堆積に対する寄与が減少するためと推定される。また、深さ 2 mm における配向角と 4 mm におけるそれとの間の差異はごくわずかだった。孔内壁面全体、孔底面および孔入口周囲には一定の基板バイアス電圧 -50 V が印加されていることから孔内部に大きな電位勾配は存在せず、プラズマシースで加速されたイオン化粒子は孔内に入射した後に加速されない。従って、内壁面の深さが大きくなるにつれて内壁面堆積におけるイオン化スパッタ粒子の寄与は大きくなるが、イオン化粒子の運動エネルギーは増加しないことから配向角の減少あるいは膜内部の緻密化は生じず、その結果柱状構造の配向角は深くなるにつれて一定に近づいたと考えられる。次に dcMS 法の結果を見ると、細孔入口面から内壁面深さが大きくなるにつれて配向角は大きくなり、深さ 4 mm を超えると小さくなる傾向が見られる。中性粒子はランダム方向に運動しながら細孔入口面に入射することから、細孔内部における中性粒子の運動方向分布は、入口近傍においてはほぼ均一と考えられる。これに対して、内壁面の深さが大きくなるほど、入口面から内壁面の浅い位置に向かって入射する粒子の割合は減少していき、その結果細孔底面に向かう方向粒子の割合が大きくなると考えられる。以上のことから、dcMS 法においては細孔入口から深くなるにつれて配向角は大きくなる傾向を示したと考えられる。深さ 4 mm より深い位置において配向角は小さくなる傾向が認められた理由としては、細孔底面に向かって運動する粒子の平均運動エネルギーが減少したためと推定される。

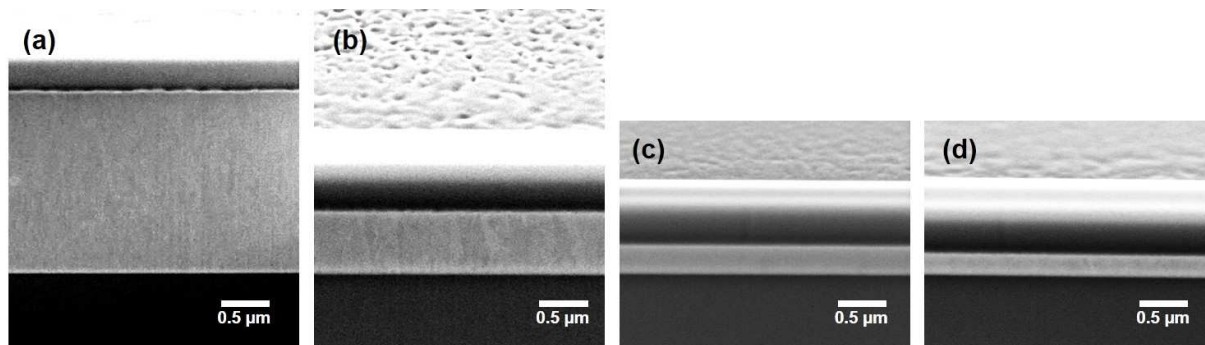


Fig. 3.13 Cross-sectional SEM images of Ti films on the surface facing the target. (a) is deposited by dcMS. (b), (c), and (d) are deposited by HiPIMS under peak current densities of 0.3, 0.9, and 2.5 A/cm², respectively. The view angle is 54°.

Fig. 3.11との比較のために、ターゲット対向面に成膜したTi膜の断面SEM像をFig. 3.13に示す。成膜時間は内壁面成膜の時と同じ60分である。成膜速度はdcMS法がHiPIMS法のいずれよりも大きく(Fig. 3.13(a))、ピーク電流密度が大きくなるにつれて成膜速度は小さくなる様子がわかる。いずれの成膜条件においても、膜内部に隙間は認められず緻密な構造を有している。細孔内壁面の膜断面構造はプラズマ中のイオン相対量が大きくなるにつれて隙間は減少してより緻密になる傾向を示すのに対して、ターゲット対向膜の断面構造はいずれのピーク電流密度の下でも隙間が認められず緻密となる様子が認められた。

3.4 まとめ

HiPIMS法を用いて、イオン化粒子と中性粒子をともに含むスパッタ粒子束により2×2 mm²の入口寸法を有する細孔内壁面にTi成膜を行った。その結果、ピーク電流密度が大きくなるにつれて、内壁面への成膜速度は小さくなり、より緻密な膜が形成されることが分かった。また、ピーク電流密度が大きくなるにつれて、深さが入口寸法の2倍である4 mm付

近よりも浅い位置では相対成膜速度は減少し、深さ 4 mm よりも深い位置では相対速度は逆に大きくなる傾向が見出された。片対数プロットを用いて深さ方向に対する成膜速度曲線の傾きを評価した結果、いずれのピーク電流密度においても HiPIMS 法の方が dcMS 法よりも内壁面の深さが大きくなるに伴う成膜速度の減少は小さいことが明らかとなった。また、ピーク電流密度が大きくなるにつれて、細孔内部に輸送される中性スパッタ粒子の最大到達深さは小さくなる傾向が示唆された。HiPIMS 法におけるピーク電流密度はプラズマ中に含まれるイオン化スパッタ粒子の相対存在比に対応していることから、スパッタ粒子束に含まれるイオン化粒子の割合が大きいほど、細孔内壁面における成膜速度の深さ方向変化は小さくなり、より深い位置にまで成膜可能であることが明らかとなった。中性粒子のみによる成膜では入口から浅い位置における成膜速度は大きいですが、成膜速度の深さ方向変化は大きく深い位置への成膜は困難である。他方イオン化スパッタ粒子のみによる成膜では内壁面に成膜することは困難である。以上より、イオン化粒子と中性粒子をともに含むスパッタ粒子束を用いることによる細孔内壁面成膜は有効であることが見出された。

参考文献

- 1) S. Hamaguchi and S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **14**, 2603 (1996), doi:10.1116/1.588993.
- 2) J. Hopwood : Phys. Plasmas **5**, 1624 (1998), doi:10.1063/1.872829.
- 3) J. Bohlmark, M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell, and U. Helmersson : Thin Solid Films **515**, 1928 (2006), doi:10.1016/j.tsf.2006.07.183.
- 4) J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A. P. Ehiasarian, and U. Helmersson : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **23**, 18 (2005), doi:10.1116/1.1818135.
- 5) J. Alami, Z. Maric, H. Busch, F. Klein, U. Grabowy, and M. Kopnarski : Surf. Coat. Technol. **255**, 43 (2014), doi:10.1016/j.surfcoat.2013.11.040.
- 6) H. Komiya, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, and M. Yang : Thin Solid Films **644**, 99 (2017), doi:10.1016/J.TSF.2017.10.056.
- 7) 清水徹英 : 表面技術 **68**, 712 (2017), doi:10.4139/sfj.68.712.
- 8) A. P. Ehiasarian, A. Vetushka, Y. A. Gonzalvo, G. Sáfrán, L. Székely, and P. B. Barna : J. Appl. Phys. **109**, 104314 (2011), doi:10.1063/1.3579443.
- 9) T. Shimizu, M. Villamayor, D. Lundin, and U. Helmersson : J. Phys. D. Appl. Phys. **49**, 65202 (2016), doi:10.1088/0022-3727/49/6/065202.
- 10) NIST: Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (accessed March 11, 2019).
- 11) U. Fantz : Plasma Sources Sci. Technol. **15**, S137 (2006), doi:10.1088/0963-0252/15/4/S01.
- 12) M. Dickson and J. Hopwood : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **15**, 2307 (1997), doi:10.1116/1.580739.
- 13) S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **16**, 2585 (1998), doi:10.1116/1.590242.

- 14) R. A. Powell and S. M. Rossnagel, eds. : "PVD for Microelectronics : Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing" (Academic Press, 1999).
- 15) D. Lundin and K. Sarakinos : J. Mater. Res. **780** (2012), doi:10.1557/jmr.2012.8.
- 16) D. L. Smith : "Thin-Film Deposition, Principles and Practice" (McGrawHill, 1995).
- 17) 草野英二 : "スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 令和元年度技術講習会 テキスト" (日本表面真空学会, 2019).
- 18) J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, and U. Helmersson : J. Appl. Phys. **105**, 123302 (2009), doi:10.1063/1.3151953.
- 19) D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, and U. Helmersson : Plasma Sources Sci. Technol. **17**, 035021 (2008), doi:10.1088/0963-0252/17/3/035021.
- 20) J. A. Hopwood, ed. : "Ionized Physical Vapor Deposition" (Academic Press, 2000).
- 21) A. Anders : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **28**, 783 (2010), doi:10.1116/1.3299267.
- 22) 電気学会プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会 編 : "プラズマイオンプロセスとその応用" (オーム社, 2005).
- 23) A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero : Prog. Mater. Sci. **76**, 59 (2016), doi:10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.
- 24) 井上尚三, 生津資大, 小寺澤啓司 : 精密工学会誌論文集 **72**, 919 (2006), doi:10.2493/jspe.72.919.
- 25) G. Neumann and W. Hirschwald : Zeitschrift Für Phys. Chemie **81**, 163 (1972), doi:10.1524/zpch.1972.81.1-4.163.
- 26) A. G. Dirks and H. J. Leamy : Thin Solid Films **47**, 219 (1977), doi:10.1016/0040-6090(77)90037-2.
- 27) H. J. Leamy, G. H. Gilmer, and A. G. Dirks : *in Current Topics in Materials Science: Vol. 6*, edited by E. Kaldis (Elsevier Science Ltd, 1980), p. 309.

- 28) R. N. Tait, T. Smy, and M. J. Brett : Thin Solid Films **226**, 196 (1993), doi:10.1016/0040-6090(93)90378-3.
- 29) S. Lichter and J. Chen : Phys. Rev. Lett. **56**, 1396 (1986), doi:10.1103/PhysRevLett.56.1396.

第4章 TiAl 合金ターゲットを用いた実プロセス条件下における細孔内壁面成膜 1 : 基板バイアス電圧の影響

4.1 緒言

近年、サブミリメートルスケールにまで微細化した管状構造体の内壁面に対して耐摩耗性や耐腐食性¹⁾、親疎水性の制御²⁾、あるいは生体適合性³⁾など多様な表面機能を付与する要求がますます高くなっている。そのためには、ミリメートルスケールの寸法を有する管状構造体の内壁面に対して単元素金属だけでなく窒化物や酸化物、多元系化合物による高機能薄膜を成膜する技術の確立が必須である。前章までに、数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内部における中性およびイオン化スパッタ粒子の輸送挙動およびそれが内壁面膜成長に及ぼす影響に関して基礎的知見が得られた。本章では、前章までに得られた知見を用いて産業用途への応用を検討するために、産業用の大型チャンバーを用いてハードコート材として知られている(Ti, Al)N膜^{4),5)}の内壁面成膜を実施する。チャンバーの変更によってターゲット-基材間距離、ターゲット寸法・形状などが前章までとは異なっており、これらの因子は細孔入口面に入射する中性スパッタ粒子の運動方向分布に影響を及ぼすと考えられる。また、本研究で着目した(Ti, Al)N膜を成膜する場合、ターゲット材としてTiAl合金を用いることから、TiとAlの2種類の化学種から成るスパッタ粒子が成膜中に同時に存在する。よってスパッタ粒子の細孔内部輸送挙動および内壁面への(Ti, Al)N堆積状態は、スパッタ収率、スパッタ粒子のイオン化率、細孔内部を輸送される粒子の運動方向分布およびエネルギー分布などスパッタ粒子の化学種ごとに傾向が異なるそれぞれの因子の影響を受けると推察される。さらに、(Ti, Al)Nの成膜に際しては、放電時に希ガス(主にAr)だけでなくN₂ガスも同時に導入する必要がある。スパッタ粒子の化学種と比べて原子質量が小さい窒素粒子がプラズマ中に存在することから、Arのみによる放電時と比べて、中性スパッタ粒子の熱化距離や細孔入口面に入射する際の運動方向分布は影響を受けると推察され

る。加えて、産業で用いられる実プロセスにおいては基板バイアス電圧や放電圧力は重要な成膜パラメータとして検討されることから、産業用途への応用検討に際してはこれら因子がスパッタ粒子の輸送挙動および膜成長に及ぼす影響について調査する必要がある。本章で着目する基板バイアス電圧は、細孔入口部分に形成されるプラズマシースの厚みや形状に影響を及ぼすことから、結果として、細孔入口面入射時におけるイオン化スパッタ粒子の運動方向および運動エネルギー分布は基板バイアス電圧の影響を受けると予想される。

以上より本章では、工業生産用真空チャンバーを用いて数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面に(Ti, Al)N膜の成膜を行い、成膜速度、基板上に成長した薄膜が形成する柱状構造の配向角および化学組成比について、細孔入口からの深さ方向変化を系統的に調査する。

4.2 実験方法

4.2.1 成膜方法

成膜用真空チャンバーは、中小規模の産業用途に用いられている DOMINO mini 型 PVD コーティングシステム (Sulzer Metaplas 社) を用いた。チャンバー内部の配置を Fig. 4.1 に示す。ターゲット材は、 $75 \times 450 \text{ mm}^2$ の寸法を有する TiAl 合金 (組成比 Ti : Al = 33.3 : 66.7) を用いた。成膜する基板には、面方位が (001) 面の単結晶シリコンウエハを用い、成膜前にアセトンおよびエタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。櫛歯形状を有するステンレス板を 2 枚のシリコンウエハで挟むことにより、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の正方形断面かつ 15 mm の深さを有する細孔を形成した。これにより内壁面に成膜した薄膜の分析を可能にした (Fig. 4.2)。細孔入口面をターゲット表面に相対する向きに配置し、細孔入口から $\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67}$ ターゲットまでの距離は 55 mm に設定した。さらに、細孔入口に隣接して基板表面がターゲットと相対する向きに別途 Si 基板を配置した。

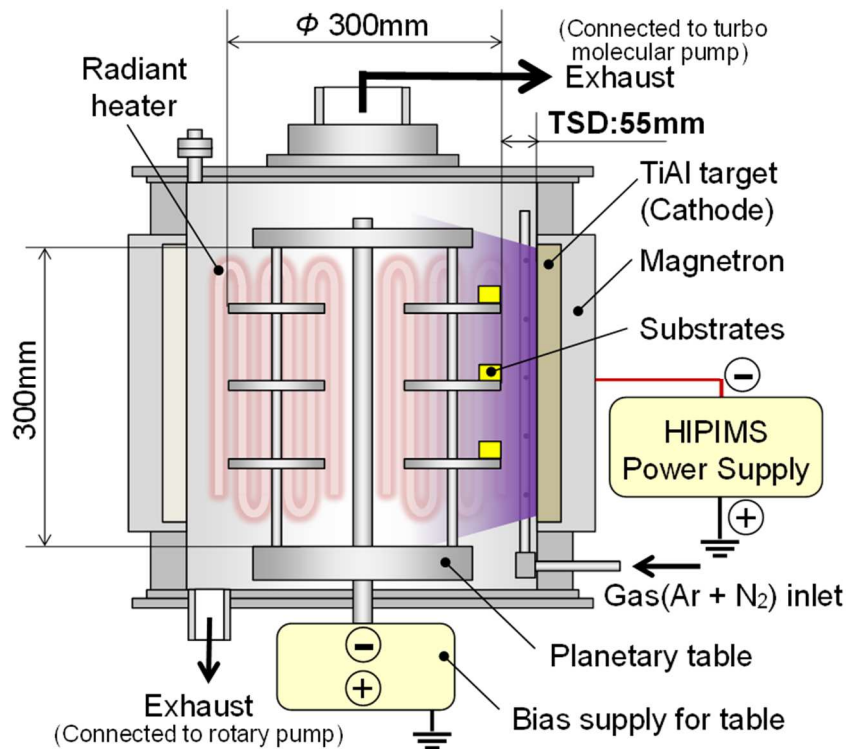


Fig. 4.1 Schematic image of internal view of the coating system.

成膜に際しては、基準圧力 4×10^{-3} Pa 未満の状態になった後にアルゴン (Ar) と窒素 (N_2) の混合ガスを導入し、全圧 0.5 Pa を維持するよう調整した。細孔入口面において (Ti, Al)N 膜が化学量論的組成となるよう、 N_2 と Ar それぞれのガスの流量比 ϕ_{N_2}/ϕ_{Ar} は 0.3 を維持した。基板バイアス電圧は、HiPIMS 法では浮遊電位、-50 V および -150 V の下で、dcMS 法では -50 V の下で成膜を行い、成膜中に意図的な加熱は行わなかった。細孔内壁面に成膜した膜の深さ方向膜厚変化を比較するために、細孔入口における膜厚はいずれの条件においても約 $3 \mu\text{m}$ となるよう成膜時間を調整した。HiPIMS 法では、ターゲットへの時間平均印加電力 6 kW の下、パルス幅 $100 \mu\text{s}$ の下、パルス周波数 333 Hz にて成膜を行った。dcMS 法では、一定の電力 6 kW を印加した。プロセスパラメータと条件を **Table 4.1** にまとめた。

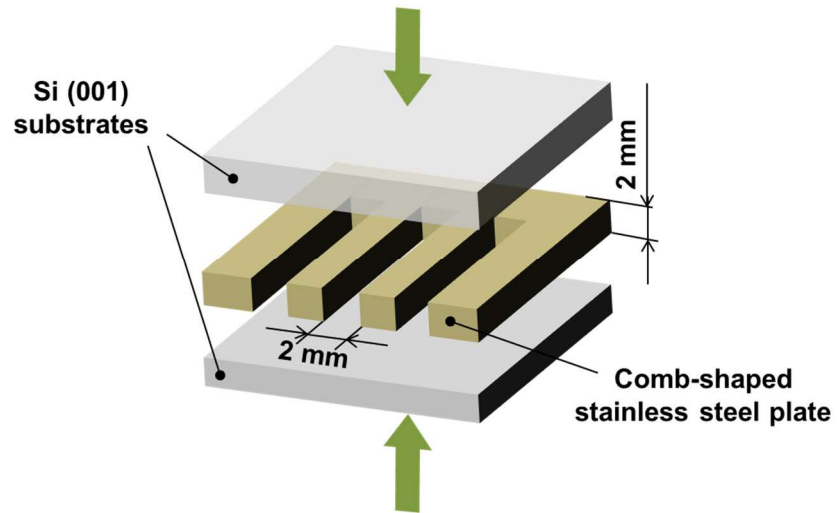


Fig. 4.2 Schematic image of the configuration of 2 mm-scale holes with the comb-shaped stainless steel put between the two Si (001) substrates from the opposite side.

Table 4.1 Process parameters for deposition of the (Ti, Al)N films.

Deposition parameters	[Unit]	dcMS	HiPIMS		
Time-averaged power	[kW]	6		6	
Pressure	[Pa]	0.5		0.5	
Gas flow rate (Ar/N ₂)	[sccm]	70/70	120/36	120/36	120/36
Bias voltage	[V]	- 50	Floating	- 50	- 150
Substrate heating		None		None	
Pulse durations	[μs]	-		100	
Pulse frequency	[Hz]	-		333	

4.2.2 薄膜の特性評価

細孔内壁面に成膜した薄膜の断面出しは集束イオンビーム法 (Focused Ion Beam : FIB) , 得られた膜断面および膜表面の観察は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) によりそれぞれ行った。両者ともに, XVision 200TB 型集束イオンビーム加工観察装置 (SII NanoTechnology 社) を用いた。膜断面の観察は垂直方向に対して 54°から行い, 得られた画像から膜厚を計測・算出した。成膜した膜の化学組成比分析は, VE-9800 型 SEM (キーエンス社) に装着された x-act3 型エネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX, Oxford Instruments 社) を用いて, 内壁面の複数の深さに対して実施した。分析箇所および断面出し形状の模式図を Fig. 4.3 に示す。組成比分析は, 加速電圧 15 kV, 取得時間は最大 100 sec, 観察倍率 10,000 ×すなわち分析領域 $12.5 \times 9.4 \mu\text{m}^2$ の条件で行い, 各分析点で 5 回以上実施した。化学組成比の決定に際しては, より正確な化学組成比を得るために標準物質を用いた半定量分析法を採用した。化学組成比の算出は, Pouchou および Pichoir によって提案された XPP マトリックス補正法を用いた⁶⁾。この方法は $\phi(\rho z)$ 法を基にしており, 特に軽元素を含む化合物に適した計算方法として知られている。化学組成比の測定誤差は一般的に約 $\pm 1 \sim 2$ at.% である^{7),8)}。

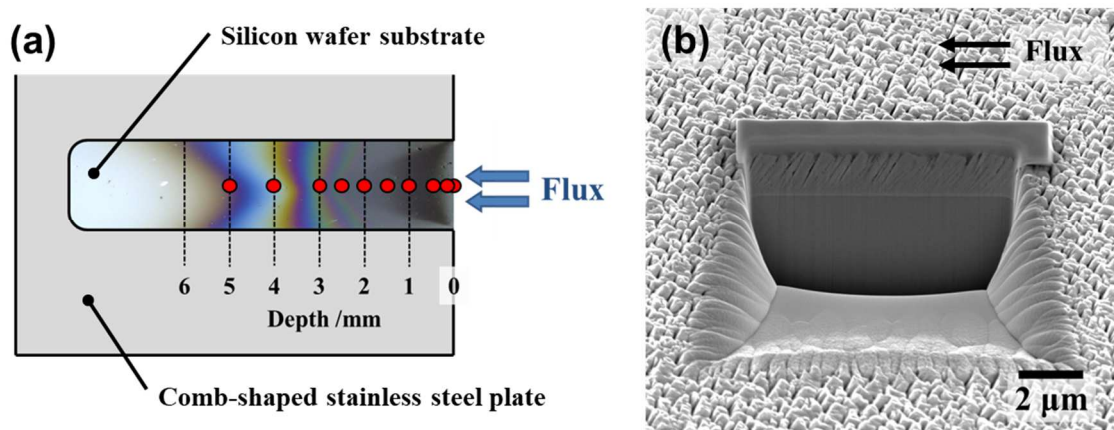


Fig. 4.3 Representative cross-sectional SEM image of the deposited film of (Ti, Al)N on the inner-wall surface of the 2mm scale hole: (a) FIB microfabrication and SEM observation points on as-deposited Si substrate, (b) cross-sectional SEM image at the depth of 1mm deposited by dcMS.

4.3 結果と考察

4.3.1 プラズマ特性

プラズマ放電時にターゲットへ印加した電圧および電流のパルス波形の代表例を **Fig. 4.4** に示す。100 μs の間ターゲット電圧 600-650 V を印加したところ、得られたピーク電流値は 600 から 800 A であった。基板バイアス電位が浮遊電位から -50, -150 V と大きくなるにつれて、ピーク電流値は大きくなる傾向が認められた。用いたターゲットの寸法から換算した結果、基板バイアス電位が浮遊電位, -50 V, および -150 V におけるピーク電流密度はそれぞれ 1.84, 2.00, および 2.33 A/cm² であった。Al, Ti とともに、これらのピーク電流密度においてプラズマ中に存在するイオン化粒子の相対量は dcMS 法など既存の PVD 法よりも大きいことから (第 3 章 **Fig. 3.6, 3.8**) , 本結果から (Ti, Al)N 膜の成膜において基板表面に到達する Al および Ti スパッタ粒子のうちイオン化している粒子の相対量は大きいと言える⁹⁾。

4.3.2 成膜速度分布

それぞれの基板バイアス電位における細孔内壁面深さ方向の (Ti, Al)N 成膜速度分布を **Fig. 4.5** に示す。図中の各プロットは、それぞれの細孔深さにおける FIB による細孔内壁面の断面露出加工および SEM による膜断面の観察結果から得られた。その結果、いずれの深さにおいても基板バイアス電位が大きくなるにつれて HiPIMS 法の成膜速度は減少していた。基板バイアス電位 -150 V では、細孔入口付近に堆積膜が認められず、さらに基板の欠損が生じていたことから、細孔深さ 1 mm 未満における値を得ることができなかった。当該箇所の SEM 像を **Fig. 4.6** に示す。明輝部分は基板が削れている箇所、それらを取り囲むように存在する半円状の暗部は堆積膜が認められなかった箇所である。HiPIMS 法で高密度に発生するイオン化スパッタ粒子は、プラズマシース内で加速された後マイクロメートルスケールの寸法を有する細孔入口面に対して垂直に入射することが知られている¹⁰⁻¹²⁾。また、

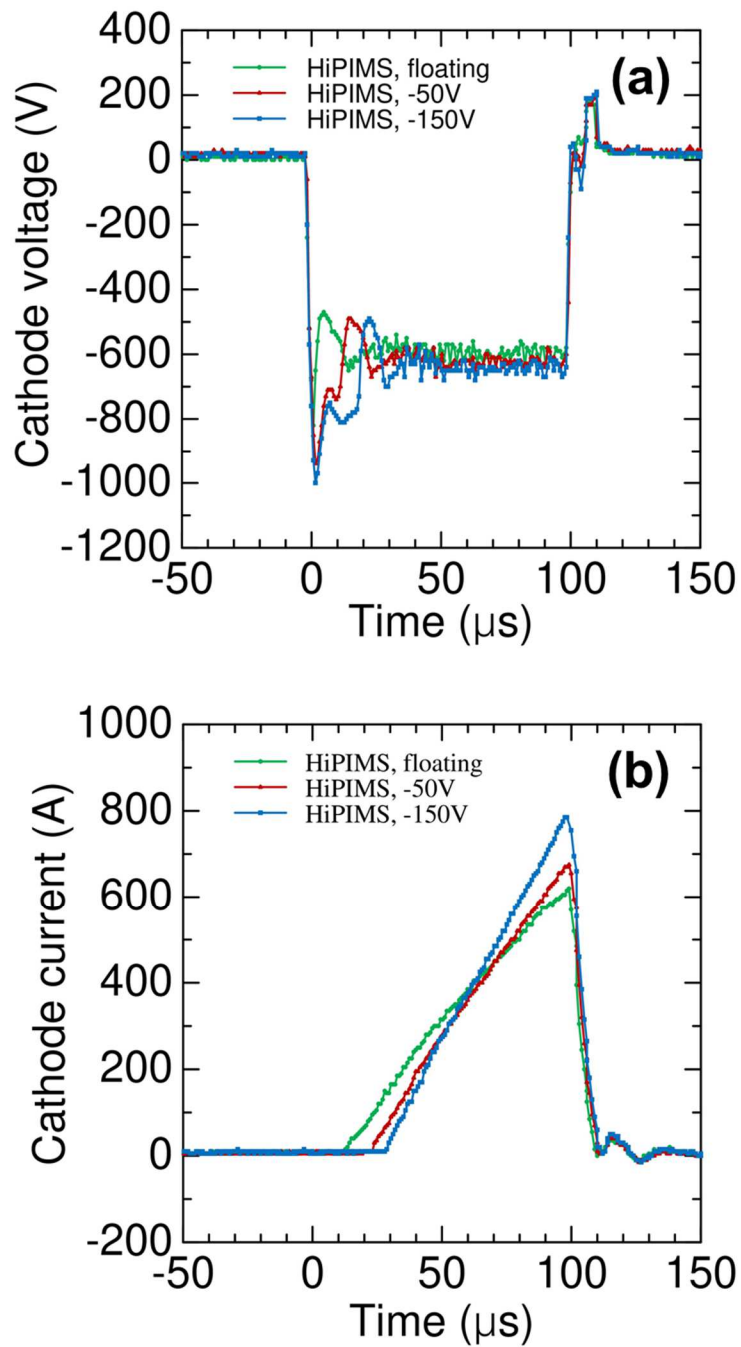


Fig. 4.4 (a) Cathode voltage and (b) current waveforms measured during HiPIMS discharge at a constant mean power of 6 kW, a frequency of 333 Hz, a pulse length of 100 μs , and substrate biases of the floating, -50 V, and -150 V.

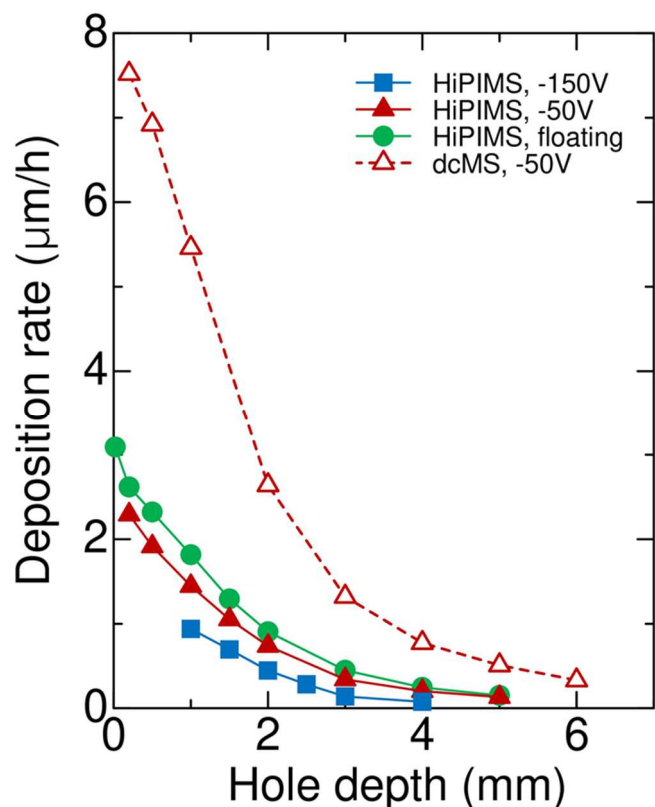


Fig. 4.5 Deposition rate of (Ti, Al)N films on the inner-wall surfaces under different substrate biases.

基板バイアス電位が大きくなるほど細孔内部に輸送されるイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーは大きくなる。ミリメートルスケールの寸法を有する細孔内部に対しても、細孔入口面に対してイオン化粒子が垂直に入射した結果、基板バイアス電位が大きくなるにつれて細孔内壁面に到達したスパッタ粒子のうち反跳する粒子の割合が増大し、内壁面に堆積する粒子の割合は減少したと推定される¹³⁻¹⁵⁾。また同様の理由から、スパッタ粒子の運動エネルギーが最も大きい基板バイアス電位-150 Vにおいて、細孔入口の縁部分に付着せず基材がエッチングされたと考えられる。dcMS法とHiPIMS法を比較すると、いずれの基板バイアス電位におけるHiPIMS法よりもdcMS法の方が成膜速度は大きかった。dcMS法で主に発生する中性スパッタ粒子は、細孔入口面に対してランダム方向に入射することから、

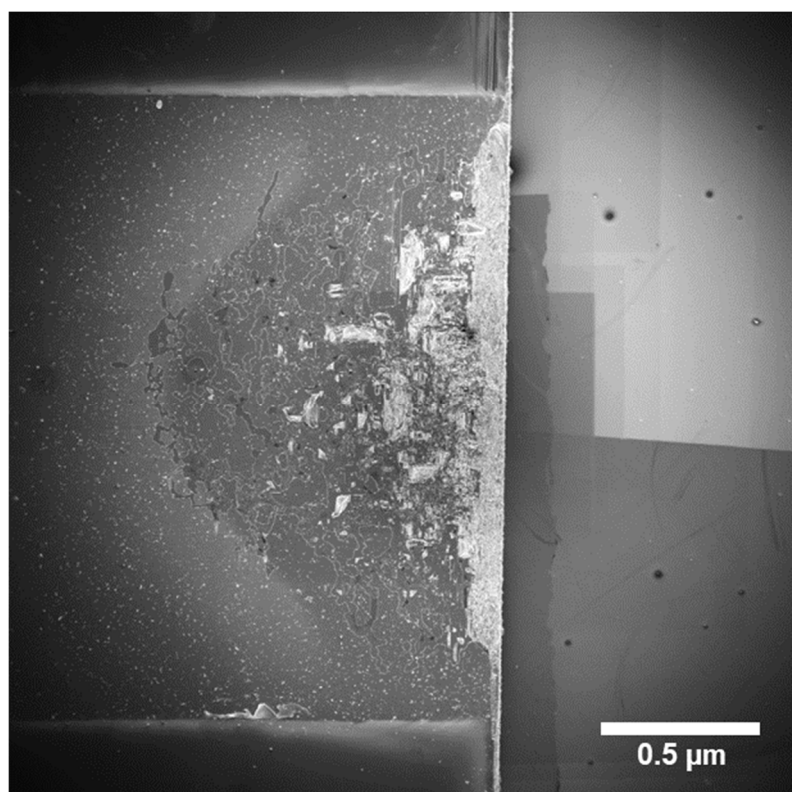


Fig. 4.6 Plan-view SEM image of inner wall at the vicinity of the hole entrance under a substrate bias of -150 V.

HiPIMS 法と比べて dcMS 法の方が細孔内壁面に対して平行方向に運動するスパッタ粒子の割合は小さい。従って dcMS 法の方が内壁面に到達した粒子の付着率は大きく、その結果成膜速度は大きくなったと考えられる¹⁶⁾。

ターゲット面と対向するように配置した平面基板への成膜速度を **Fig. 4.7** に示す。細孔内壁面と比較するため、細孔入口から深さ 1 mm における成膜速度も併せて示す。細孔内壁面だけでなくターゲット対向面においても、基板バイアス電位が増大するにつれて成膜速度は減少している様子が認められる。**Fig. 4.4** と併せて見ると、本結果はピーク電流密度が大きくなるにつれて成膜速度は減少していることを示している。また dcMS 法による成膜速度は、HiPIMS 法によるいずれの成膜速度よりも大きい。換言するとプラズマ中のイオ

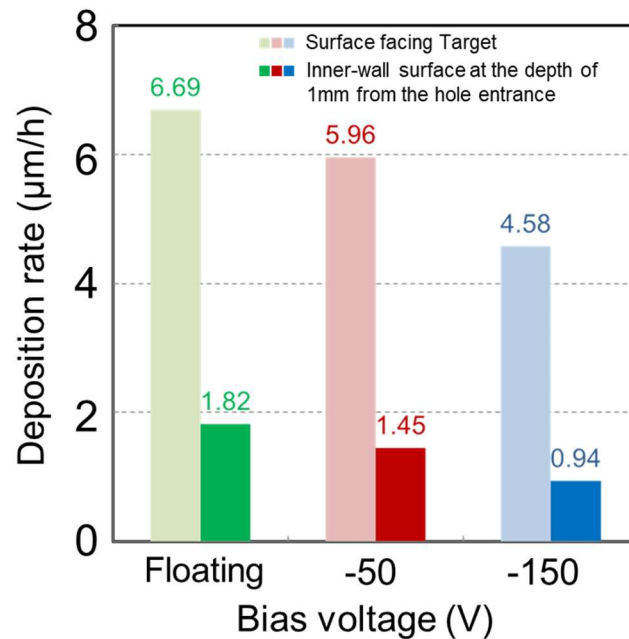


Fig. 4.7 HiPIMS deposition rate of (Ti, Al)N films on surface facing the target and on the inner-wall surfaces at the depth of 1 mm from the hole entrance under different substrate biases.

ン化粒子相対量が大きくなるにつれて成膜速度は減少する傾向を示しており、第3章で得られた結果と一致する。HiPIMS法においては、プラズマ内に存在する金属スパッタ粒子のイオン相対量が増大するにつれて成膜速度は低下することが知られており¹⁷⁾、本結果は細孔内壁面における成膜速度の差異自体は成膜面形状に特有な現象ではないことを示している。

孔内成膜速度分布をより詳細に比較するために、片対数グラフにて表示した成膜速度分布を**Fig. 4.8**に示す。グラフの傾きを直線で外挿したところ、第3章で得られた結果と同様に、ある深さを境にしてグラフの傾きは異なっている様子が確認された。いずれの結果も、外挿線の交点より深い位置の方が浅い位置よりも傾きは小さい。すなわち、交点より浅い内壁面よりも深い内壁面の方が成膜速度は小さい。外挿線の交点が示す深さはいずれも3ないし3.5 mmであった。HiPIMS法によるそれぞれの結果を比較すると、外挿線の交点より浅

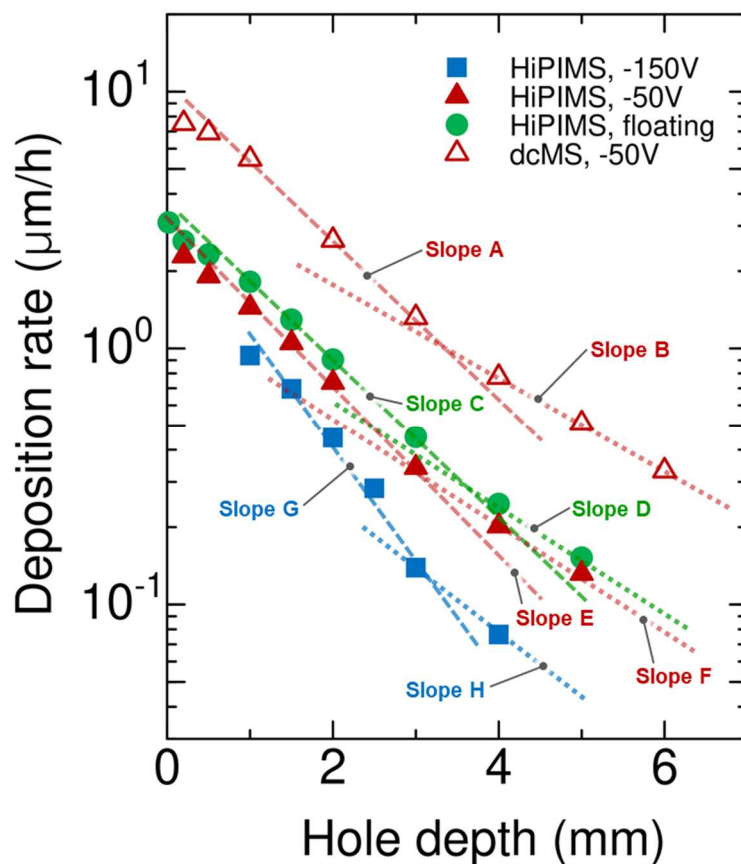


Fig. 4.8 The deposition rate of (Ti,Al)N films on the inner-wall surfaces at different substrate biases shown on a semi-logarithmic scale.

い位置においては、基板バイアス電位が大きくなるにつれて外挿線の傾きは大きくなる傾向を示している。換言すると、ピーク電流密度が大きくなるにつれて傾きは大きくなる傾向を示している。本結果は、プラズマ中のイオン化粒子相対量が増大するにつれて交点深さで浅い位置における外挿線の傾きは大きくなることを意味しており、第3章で得られた結果と一致する。他方、交点より深い位置では、いずれの条件においても外挿線の傾きは互いにほぼ等しい様子が認められる (Fig. 4.8 Slope D, F, および H)。dcMS法とHiPIMS法の結果を比較すると、外挿線の交点より浅い位置、深い位置いずれの場合も、dcMS法における外挿

線の傾きは基板バイアス電位が浮遊電位および-50 Vにおける傾きとほぼ等しいことが確認された (Fig. 4.8 Slope A と C, E, および Slope B と D, F) . 本結果は第3章で得られた傾向と一致しており, 交点深さ以深を輸送されるスパッタ粒子の運動方向は, 細孔内壁面に対して平行方向であるためと考えられる.

4.3.3 膜断面構造

それぞれの基板バイアス電位の下で細孔内壁面に成膜した(Ti, Al)N 膜の, 深さ 1 および 4 mm における断面 SEM 像を Fig. 4.9 に示す. 活断法と比べると FIB 法の方が得られた膜断面のマイクロ構造は明瞭さに欠けるが^{18,19)}, 最小で 10 nm の幅を有する細孔入口方向に配向した柱状構造を確認することができた. 細孔内壁面に成膜した Ti および Al 膜の断面観察結果から, 一般的に用いられている dcMS 法と比べて HiPIMS 法の方が隙間は小さく緻密なマイクロ構造を有する膜が形成されることが明らかとなっており, (Ti, Al)N 成膜においても同様の結果であることが分かる.

細孔内壁面の各深さにおける膜断面 SEM 像から得られた柱状構造の配向角を Fig. 4.10 に示す. 観察角度 54°にて撮影した画像から傾斜角を計測し, 配向角 β すなわち観察角度 90°において基板表面に対して垂直方向を基準とした傾斜角を算出した. HiPIMS 法による結果を見ると, 基板バイアス電位が浮遊電位および-50V においては細孔入口から深さ 2 mm までの間は深くなるにつれて配向角は大きくなり, 深さ 2 mm 以深では深さによらず配向角はほぼ一定である傾向が認められる. いずれの深さにおいても, 浮遊電位と比べて-50 V の方が配向角は大きい. また, 基板バイアス電位-150 V では細孔入口付近における配向角は浮遊電位および-50V の場合と比べて目立って小さく, 深くなるにつれて配向角は急激な増加が続き, 深さ 4 mm における配向角は他条件の場合よりも大きい 55° を示した. イオン化スパッタ粒子はプラズマシース内で加速された後に細孔内部に入射することから, 基板バイアス電位が大きくなるほど細孔入口面を通過するイオン化粒子の運動エネルギーは大きい. また, プラズマ中のイオン相対量すなわち細孔内部に入射するスパッタ粒子中のイオン

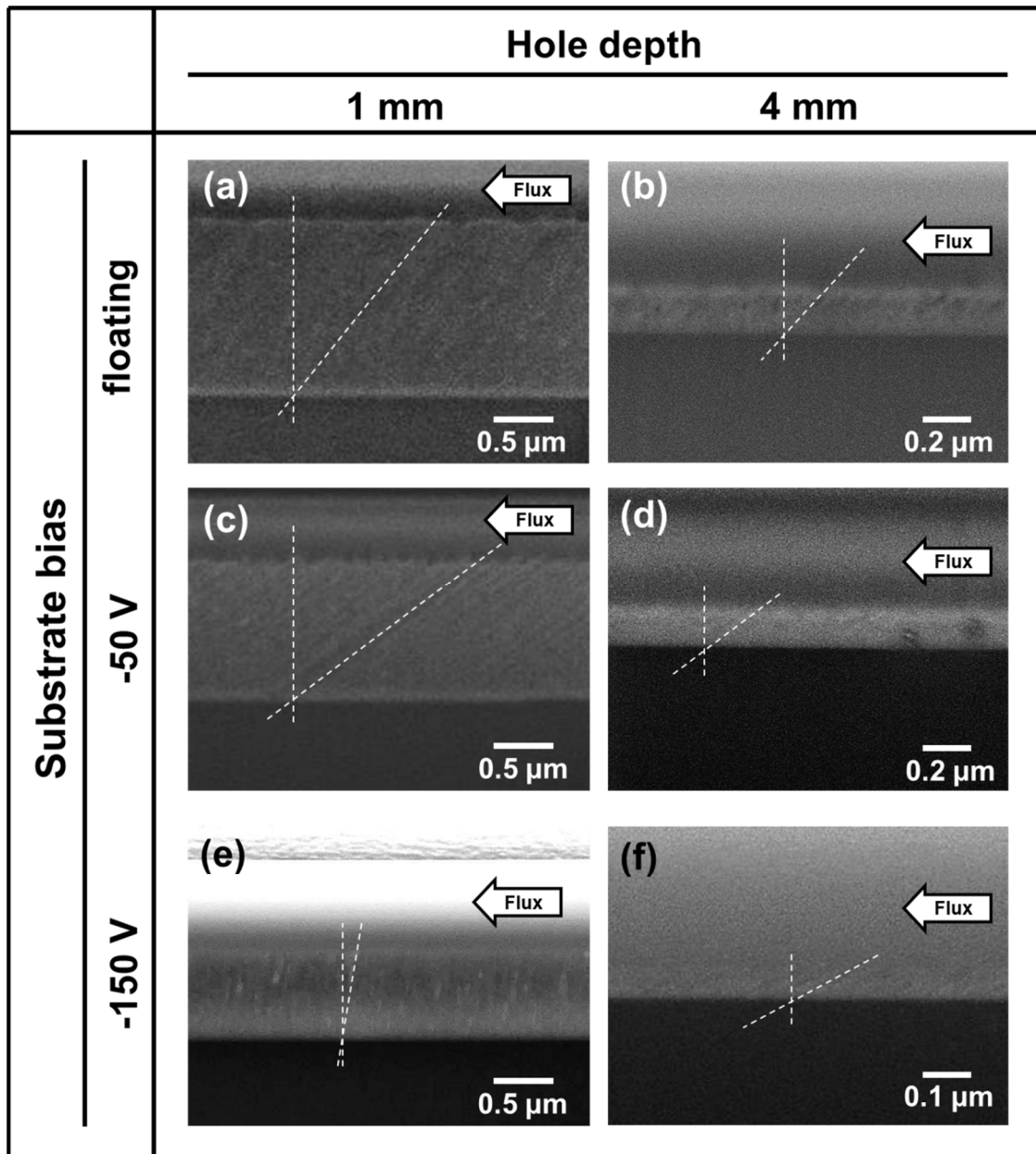


Fig. 4.9 Cross-sectional SEM images showing representative column tilt in (Ti, Al)N films on the inner-wall surfaces at depths of 1 and 4 mm under different substrate biases by HiPIMS deposition. The observation angle was 54° from the substrate surface normal. The substrate normal and the column tilt are indicated by dashed lines.

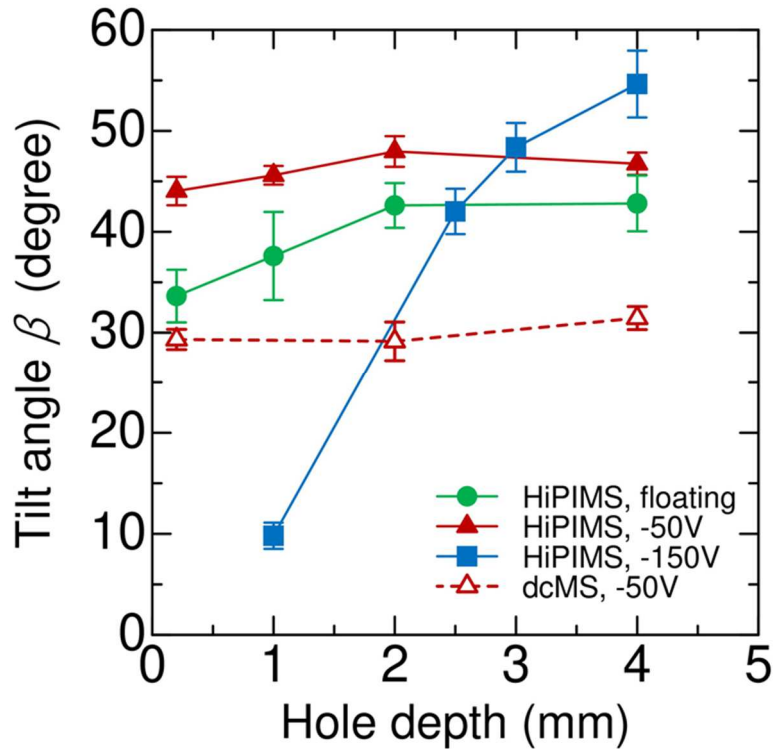


Fig. 4.10 The column tilt angle of (Ti, Al)N films on the inner-wall surfaces under different substrate biases obtained by the cross-sectional SEM observations.

化粒子相対量は基板バイアス電位によらず一定である。基板バイアス電位が浮遊電位と-50Vとを比較すると、いずれの深さにおいてもイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーが大きくなる-50Vの方が配向角は大きい。粒子入射角 α と配向角 β との関係を示す次式

$$\tan \beta = \frac{2}{3} \frac{\tan \alpha}{1 + \Phi \tan \alpha \sin \alpha}, \quad \Phi = \frac{4}{27} \frac{h_l J}{D} \quad (4.1)$$

によると²⁰⁾、基板バイアス電位は浮遊電位よりも-50Vの方が配向角 β は大きいのに対して、粒子入射角 α は両バイアス電位の場合ともに等しいと言えることから、-50Vの場合の方が係数 Φ は小さいと言える。係数 Φ は、柱状構造の基板からの最大高さ h_l 、基板に入射するスパッタ粒子の流束 J 、基板に付着した粒子の表面拡散係数 D から成り立っている。

流束 J は両バイアス電位の場合ともに等しいと言える。また、各深さにおける最大高さ h_l は、成膜速度分布の測定結果 (Fig. 4.5) より浮遊電位よりも -50 V の方が小さいが、断面 SEM 観察の結果から膜断面の内壁面付近と表面との間に配向角 β の差異は認められないことから、基板バイアス電位の違いによる最大高さ h_l の差が係数 Φ に及ぼす影響は小さいと考えられる。従って、浮遊電位よりも -50 V の場合の方が配向角 β は大きい理由は、-50 V において基板に付着した粒子の表面拡散係数 D が浮遊電位におけるそれよりも大きいこととすることができる。さらに表面拡散係数 D は、飛来する粒子すなわちスパッタ粒子の運動エネルギーが大きくなるにつれて増大する傾向を有する。以上のことから、基板バイアス電位は浮遊電位よりも -50 V の方が細孔内部に輸送されるイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーは大きいため、膜断面構造の配向角は -50 V の方が大きくなったと考えられる。細孔内部に入射するスパッタ粒子の多くはイオンと考えられるが中性粒子も含まれており、イオン化スパッタ粒子は孔入口面に対して垂直入射すなわち入射角 α_{ion} はほぼ 90° であるのに対して、中性スパッタ粒子は孔入口面に対してランダム方向から入射すなわち $\alpha_{neutral}$ の値は大きな分布を有する¹⁰⁻¹²⁾。細孔内部に輸送されるイオン化粒子の相対量を x とすると、細孔内壁面に到達するスパッタ粒子の入射角 α は以下のように表せる。

$$\alpha = x\alpha_{ion} + (1 - x)\alpha_{neutral} \quad (4.2)$$

第二章および第三章の結果より、浮遊電位、-50 V いずれの場合も、細孔入口から深さ 2 mm までは深くなるにつれて細孔内部に輸送されるイオン化粒子の相対量 x は増大していき、それに伴いスパッタ粒子の入射角 α は増大していくことから、結果として深くなるにつれて配向角 β は大きくなる傾向を示したと考えられる。深さ 2 mm 以深では、細孔内部に輸送される粒子はイオン化粒子および内壁面に対して平行方向に運動する中性粒子のみとなったため、 x は深さによらず一定と言える。それに伴い入射角 α もまた深さによらず一定とな

り、結果として深さ 2 mm 以深では深さによらず配向角 β はほぼ一定となる傾向を示したと考えられる。

基板バイアス電位-150 V における配向角の深さ方向変化は、浮遊電位および-50 V と比べて大きく異なっている。細孔入口付近における配向角は、浮遊電位および-50 V よりも-150 V の方が目立って小さく、深さ 1 mm における配向角は内壁面に対して垂直に近い 10° を示した。イオン化スパッタ粒子の運動方向は中性粒子のそれとは異なり電位勾配の影響を受けるが、本研究においては、基板バイアス電位を印加していない状態ではプラズマ内に配置されている細孔の内壁面全体、底面および入口周囲はいずれも等しく浮遊電位であり、基板バイアス電位の印加は均一になされていることから、いずれの条件においても細孔内部に大きな電位勾配は存在せず、細孔内部に輸送されるイオン化粒子の多くは細孔入口面に入射した際の運動方向を保っていると考えられる。さらに、細孔内部に輸送されるスパッタ粒子中のイオン化粒子相対量は基板バイアス電位によらず一定と考えられる。以上のことから、基板バイアス電位-150 V における配向角の特異性は、浮遊電位および-50 V の場合とは異なり、イオン化粒子が細孔入口面を通過する方向は内壁面に対してより垂直に近いことに起因すると推察される。イオン化粒子はプラズマ領域と基材との間に生じるプラズマシースに対して垂直方向に運動することが知られている^{21,22)}。基板バイアス電位が浮遊電位および-50 V においては、プラズマシースは細孔入口面すなわちターゲット対向面に対して平行に形成されたためにイオン化粒子は入口面に対して垂直に入射したと考えられる。これに対して、-150 V においてはプラズマシース端が変形して細孔内部に侵入したために、細孔入口付近における配向角は浮遊電位および-50 V よりも目立って小さく、深くなるにつれて配向角は急激に増大する傾向を示したと推察される。

数ミリメートルスケールの寸法を有する凹凸面に対しては、プラズマシースの形状はシース厚みの影響を受けるため、プラズマシースが凹凸面に追従する場合としない場合とが存在する。プラズマシースが基材凹凸面に追従している例として、入口幅 10 mm のトレンチ内壁面に HiPIMS 法にて Ta を成膜した報告がある²³⁾。シースが内壁面に沿って形成されてい

るためにイオン化粒子は内壁面に対して垂直に入射し、その結果、膜断面柱状構造の配向方向は内壁面に対して垂直方向となった。

細孔形状の基材においては、シース厚みが細孔寸法の半分未満の場合に、プラズマシースは細孔内壁面に沿って形成されると考えられる。成膜時のパルスオン時間は $100 \mu\text{s}$ であり、各パルスオン直後から定常プラズマシース形成までに要する理論上の時間は $0.5 \mu\text{s}$ 未満であることから^{24,25)}、細孔内壁面の成膜においてイオン粒子の運動方向に影響を及ぼしているのは定常プラズマシース（「Child シース」）と考えることができる。従って、プラズマシースの厚み s_{CL} は Child-Langmuir 則から見積もることができる^{24,26)}。

$$s_{CL} = \frac{2^{\frac{5}{4}}}{3} \left(\frac{\epsilon_0}{n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \Delta V_{drop}^{\frac{3}{4}} (ek_B T_e)^{-\frac{1}{4}} \quad (4.3)$$

ただし、 n_e は電子密度、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ΔV_{drop} はシース内の電位降下、 e は電子が有する電荷、 k_B はボルツマン定数、 T_e は電子温度をそれぞれ表す。シース内電位降下 ΔV_{drop} はプラズマ電位と基板バイアス電位との差あるいはプラズマ電位と浮遊電位との差と見なすことができ、基板バイアス電位が大きくなるほど ΔV_{drop} は増大する。本研究においては、基板バイアス電位以外の因子は実験条件によらず同一であることから、(4.3) 式より基板バイアス電位が大きくなるにつれてシース内電位降下 ΔV_{drop} は大きくなり結果としてプラズマシース厚み s_{C-L} は増大する傾向を有することが分かる。HiPIMS 法による放電において典型的な値であるプラズマ密度 10^{18} m^{-3} 、電子温度 2 eV 、およびプラズマ電位 20 eV の条件下において、(4.3) 式より得られたシース厚みと基板バイアス電位との関係を **Fig. 4.11** に示す。本研究で用いた細孔の入口は各辺の長さが 2 mm の正方形であるのに対して、(4.3) 式より得られるプラズマシース厚みはいずれの実験条件においても 1 mm より大きいことが分かる。シース厚みは細孔寸法の半分よりも大きいことから、プラズマシースはいずれの実験条件においても細孔内壁面に沿って形成することは非常に困難と考えられる²⁷⁾。以上のことから、基板バイアス電位 -150 V における配向角の深さ方向変化

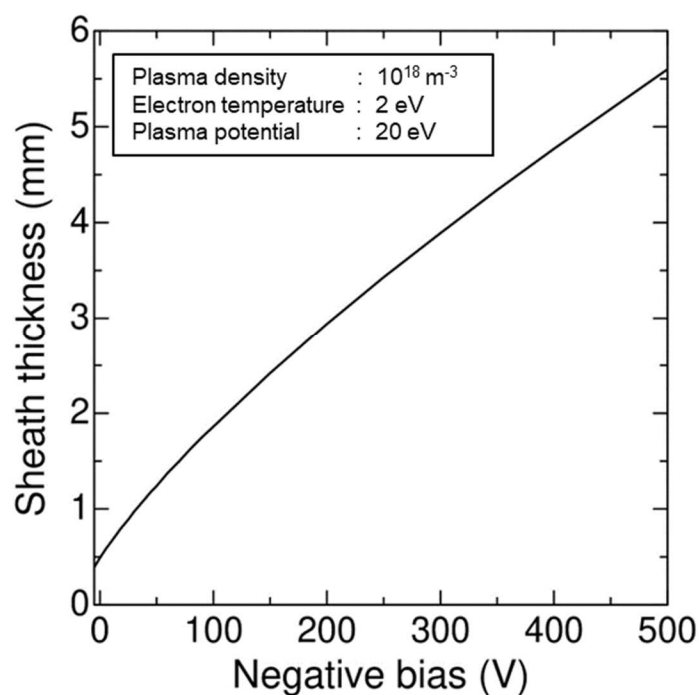


Fig. 4.11 Calculated sheath thickness as a function of a negative bias under the plasma density of 10^{19} m^{-3} , the electron temperature of 2 eV and the plasma potential of 20 eV.

と浮遊電位および-50 Vにおけるそれとの差異は、プラズマシース厚みの違いに基づく現象ではないと言える。

dcMS法とHiPIMS法とを比較すると、dcMS法によって得られた薄膜の断面配向角の方が浮遊電位および基板バイアス電位-50 VにおけるHiPIMS法から得られたそれらよりも小さい。この差異は、プラズマ内に存在するスパッタ粒子のイオン相対量が互いに異なることに起因すると考えられる²⁸⁻³⁰。細孔内部に輸送される中性粒子の割合は、プラズマ内における割合と同様にHiPIMS法よりもdcMS法の方が大きい傾向を有する。イオン化スパッタ粒子はプラズマシース内に存在する電位勾配の影響を受けるため細孔内に入射する際の粒子運動方向はいずれの粒子もほぼ同一である。浮遊電位および基板バイアス電位-50 Vにおいて

は、HiPIMS 法の結果よりイオン化粒子は細孔入口面に対して垂直に近い角度すなわち式 (4.1) における粒子入射角 α は 90° に近いと考えられる。これに対して、中性粒子は電位勾配の影響を受けないために細孔内に入射する際の粒子運動方向はランダムすなわち入射角 α は大きな分布を有する¹⁰⁻¹²。従って膜断面の配向角 β は、式 (4.1) より基板バイアス電位 -50 V における HiPIMS 法よりも dcMS 法の方が小さくなったと考えられる。

以上の結果から、dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が細孔内壁面への成膜における膜成長制御の自由度は大きいことが示された。細孔内壁面の深さによる配向角の差異は基板バイアス電位 -50 V における HiPIMS 法および dcMS 法が小さく、配向角の観点からは、これらが深さによらず均一な内壁面被覆に適した条件とすることが出来る。

4.3.4 化学組成比

細孔内壁面に成膜した (Ti, Al)N 膜の深さ方向化学組成比分布を **Fig. 4.1 2** に示す。図中、細孔入口における化学組成比が 20 %未満である曲線群は Ti 組成比の深さ方向変化を表している。また、細孔入口における化学組成比が 50 %付近である曲線群は金属成分すなわち Ti と Al を合わせた組成比の深さ方向変化を表しており、各深さにおいて上の曲線と下の曲線との値の差が Al 組成比である。背景濃度の違いは、濃い方から順に Ti, Al および N の dcMS 法における組成比の変化を視覚的に示したものである。内壁面の深さが大きくなるにつれて Ti および Al の化学組成比は減少する傾向が認められる。内壁面の深さが大きくなるにつれて、膜中における N の化学組成比は大きくなる傾向を有するが、膜構成化合物の化学量論比を考えると全ての N が (Ti, Al)N として存在する可能性は小さい。Ti あるいは Al と結合しているか、あるいは N 原子あるいは N 分子の状態で膜内部に閉じ込められた状態と推定される。**Fig. 4.1 2** の値を換算して得られた金属成分中における相対 Al 含有率の深さ方向変化を **Fig. 4.1 3** に示す。また、深さ 1 mm および 4 mm における相対 Al 含有率を基板バイアス電圧に対して比較したグラフを **Fig. 4.1 4** に示す。いずれの条件においても、内壁面の深さが深くなるにつれて金属成分中における Al 含有率は増大する傾向である

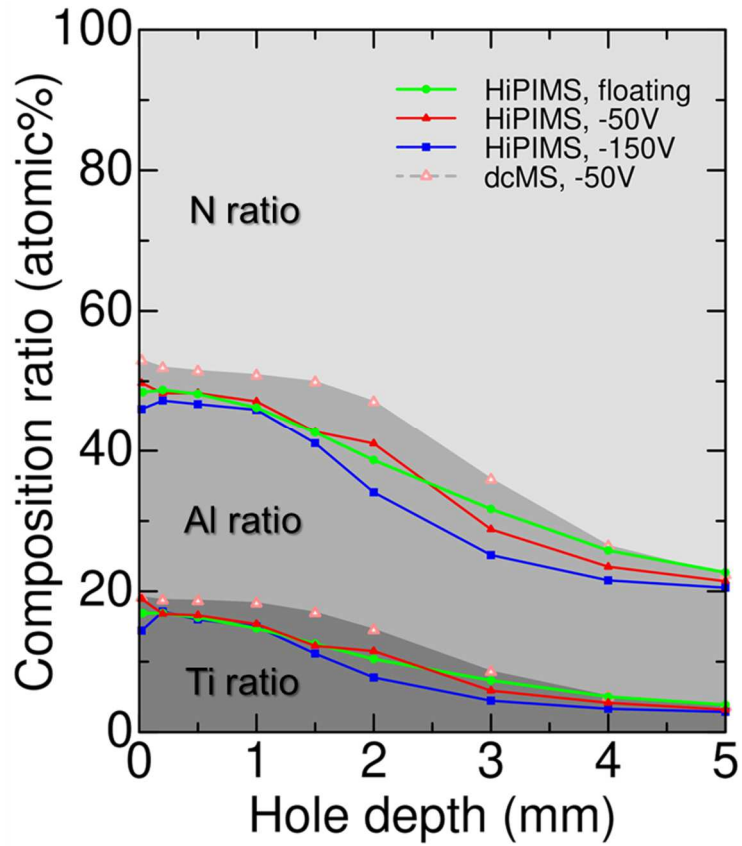


Fig. 4.1.2 Variation in chemical compositions of (Ti, Al)N films with the hole depth under different substrate biases. The lower curve group shows the variation of Ti ratio. The upper curve group shows (Ti + Al) ratio, thus the difference between the value on the upper curve and on the lower curve shows Al ratio. Regarding background colors, dark, half-tone, and light gray shows the variation of Ti, Al, and N ratio for dcMS, respectively.

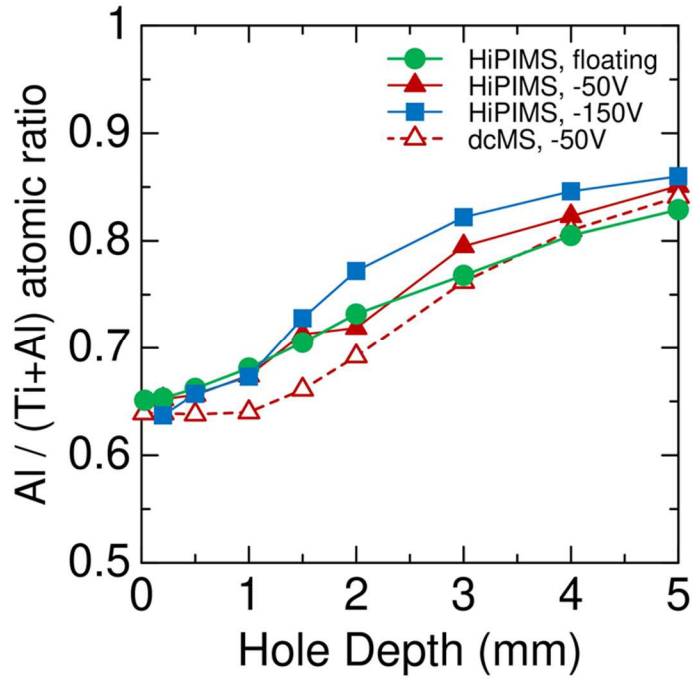


Fig. 4.14 Variation in Al / (Ti+Al) ratio in the (Ti,Al)N films with the hole depth.

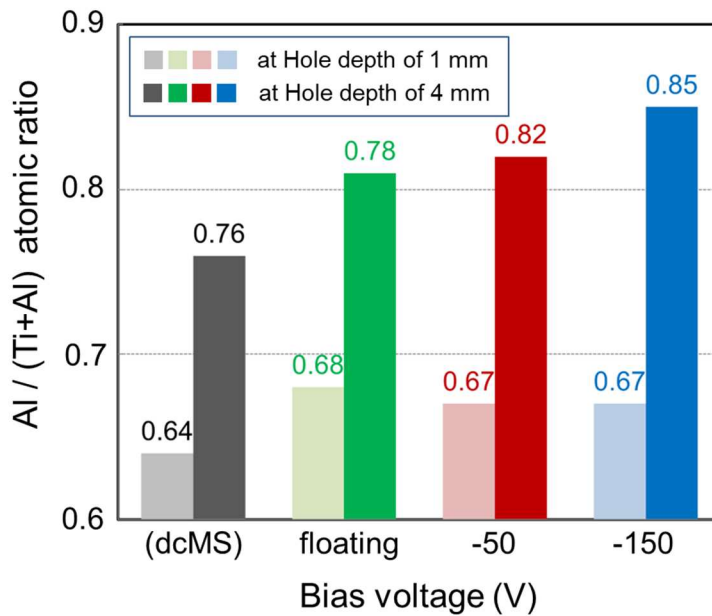


Fig. 4.13 Al / (Ti+Al) ratio in the (Ti, Al)N films at the depths of 1 and 4 mm from the hole entrance under different substrate biases.

様子が認められる。以上より HiPIMS 法，dcMS 法いずれの場合も，N と比べて Al，Al と比べて Ti の方が，換言すると膜を構成する化学種の原子質量が大きくなるほど，内壁面深さの増大に伴う組成比の減少は顕著に表れることが分かった。Ti および Al の第 1 イオン化エネルギーはそれぞれ 6.82 eV，5.99 eV であり³¹⁾，Al の方が Ti よりも小さいことから，Ti よりも Al の方がプラズマ中におけるイオン化率は高いと言える。よって，細孔入口面に入射するスパッタ粒子における化学種ごとのイオン化粒子相対量は，Ti よりも Al の方が大きい，すなわち細孔内壁面に対して並行方向に運動するスパッタ粒子の数密度は，Ti よりも Al の方が大きいと言える。内壁面の深さが大きくなるにつれてランダム方向に運動する中性スパッタ粒子が堆積量に及ぼす影響は小さくなり，それに伴ってイオン化粒子が堆積量に及ぼす影響は増大することから，深くなるほど膜金属成分中における Al 存在比が増大する傾向を示したと考えられる。

なお，中性粒子の相対量が 95%以上である dcMS 法においても，深さが増大するにつれて膜金属成分中の Al 存在比は増大している。第 2 章の結果より，細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の運動方向は，Al では内壁面に対して平行方向が主であるのに対して，Ti では広い角度分布を有していることから，結果として dcMS 法においても深くなるほど膜金属成分中における Al 存在比が増大する傾向を示したと考えられる。

HiPIMS 法による結果と dcMS 法によるそれとを比較すると，Ti および Al の組成比はいずれの深さにおいても基板バイアス電圧によらず HiPIMS 法の方が小さい。すなわち，イオン化スパッタ粒子を含む条件下の方が，内壁面に成膜した(Ti, Al)N 膜中 Ti および Al の組成比は小さい。細孔入口から深さ 1 mm までの範囲を見ると，dcMS 法の方が HiPIMS 法のいずれの条件よりも化学組成比の変化は小さい。dcMS 法ではプラズマ中で生成するスパッタ粒子は主に中性粒子である。中性スパッタ粒子は，電場による影響を受けることなくランダムな方向から細孔入口面に入射する。これに対して，HiPIMS 法で主に生成するイオン化スパッタ粒子は，プラズマシース内の電位勾配の影響を受けて運動方向がほぼ同一となり，細孔入口面に対して垂直あるいはそれに近い角度から入射する。すなわち，中性粒子の堆積

量は細孔内壁面の入口付近で相対的に大きく深さが大きい位置では相対的にわずかであるのに対して、イオン化粒子の堆積量は内壁面の深さによらず等しい傾向を有すると言える。以上のことから、HiPIMS法と比べてdcMS法の方が細孔入口付近の組成比変化はわずかになったと考えられる。

4.4 まとめ

本章では、ミリメートルサイズの寸法を有する細孔内部における三元系窒化物の輸送挙動を明らかにするため、異なる基板バイアス電圧の下、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の正方形断面を有する細孔内壁面にHiPIMS法により(Ti, Al)N薄膜を成膜し、薄膜の成膜速度、断面マイクロ構造および化学組成比の深さ方向変化を調査した。その結果、基板バイアス電圧の値を小さくすることによって細孔内部を輸送されるイオン化スパッタ粒子の運動エネルギーを大きくするほど、内壁面への成膜速度は減少し、かつ成膜速度の内壁面深さ方向に対する均一性(conformality)は向上した。また、dcMS法と比べてHiPIMS法の方が、さらにHiPIMS法同士で比較すると基板バイアス電圧の値が小さい方が、細孔内壁面に成膜された(Ti, Al)N膜における金属成分中Al含有比は大きいことが明らかとなった。TiよりもAlの方がイオン化率は大きいすなわちプラズマ中に含まれるイオン化スパッタ粒子相対量は大きいことに起因すると考えられる。合金ターゲットを用いて成膜する際には、構成元素それぞれが有するイオン化ポテンシャルの値とその差が、細孔内壁面成膜における化学組成比に影響を与えることが分かった。合金ターゲット中イオン化ポテンシャルが小さい元素のほうが、細孔のより深い位置にまで相対的に多く輸送され、膜として堆積することが明らかとなった。また、前章までとは異なる真空チャンバーおよび内部配置を採用したことによる影響は確認されなかった。成膜時に N_2 ガスを導入したことによる影響も確認されなかった。

HiPIMS法を用いてピーク電流密度によるイオン化率の制御および基板バイアス電圧によるイオン化スパッタ粒子の制御を行うことによって、膜質、膜厚分布が制御された実用材料

の成膜は数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面に対して可能であることが示された。

参考文献

- 1) S. de F. M. Mariano, M. Ueda, R. M. Oliveira, E. J. de D. M. Pillaca, and N. M. dos Santos : Surf. Coatings Technol. **312**, 47 (2017), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.077.
- 2) H. Yoshiki, K. Abe, and T. Mitsui : Thin Solid Films **515**, 1394 (2006), doi:10.1016/J.TSF.2006.03.060.
- 3) R. Pothiraja, M. Engelhardt, N. Bibinov, and P. Awakowicz : J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 335202 (2012), doi:10.1088/0022-3727/45/33/335202.
- 4) 山本兼司 : 高温学会誌 **33**, 84 (2007).
- 5) 長谷川裕之 : 表面技術 **73**, 86 (2022), doi:10.4139/sfj.73.86.
- 6) J.-L. Pouchou and F. Pichoir : in *Electron Probe Quantification* (Springer US, 1991), pp. 31–75, doi:10.1007/978-1-4899-2617-3_4.
- 7) J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael : "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd ed. (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003).
- 8) A. J. Garratt-Reed and D. C. Bell : "Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope" (BIOS Scientific Publishers, 2003).
- 9) J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A. P. Ehiasarian, and U. Helmersson : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **23**, 18 (2005), doi:10.1116/1.1818135.
- 10) M. Dickson and J. Hopwood : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **15**, 2307 (1997), doi:10.1116/1.580739.
- 11) S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **16**, 2585 (1998), doi:10.1116/1.590242.
- 12) R. A. Powell and S. M. Rossnagel, eds. : "PVD for Microelectronics : Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing" (Academic Press, 1999).

- 13) P. F. Cheng : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **13**, 203 (1995),
doi:10.1116/1.587998.
- 14) S. Hamaguchi and S. M. Rossnagel : J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom.
Struct. **14**, 2603 (1996), doi:10.1116/1.588993.
- 15) J. A. Hopwood, ed. : "Ionized Physical Vapor Deposition" (Academic Press, 2000).
- 16) T. Karabacak : J. Nanophotonics **5**, 052501 (2011), doi:10.1117/1.3543822.
- 17) A. Anders : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **28**, 783 (2010),
doi:10.1116/1.3299267.
- 18) G. Greczynski, J. Jensen, and L. Hultman : Thin Solid Films **519**, 6354 (2011),
doi:10.1016/j.tsf.2011.04.031.
- 19) V. Elofsson, D. Magnfält, M. Samuelsson, and K. Sarakinos : J. Appl. Phys. **113**, 174906
(2013).
- 20) S. Lichter and J. Chen : Phys. Rev. Lett. **56**, 1396 (1986),
doi:10.1103/PhysRevLett.56.1396.
- 21) A. Anders : "Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition" (Wiley,
2000).
- 22) A. Anders : Phys. Status Solidi **205**, 965 (2008), doi:10.1002/pssa.200778311.
- 23) J. Alami, P. O. Å. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, and U.
Helmerson : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **23**, 278 (2005),
doi:10.1116/1.1861049.
- 24) 草野英二 : "スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 令和元年度技術講習会
テキスト" (日本表面真空学会, 2019).
- 25) 正宗貞夫 : 真空 **51**, 93 (2008), doi:10.3131/jvsj2.51.93.
- 26) D. L. Smith : "Thin-Film Deposition, Principles and Practice" (McGrawHill, 1995).

- 27) 池畑隆, 荒木俊也, 塩谷健一, 佐藤直幸, 真瀬寛, 行村建 : 電気学会論文誌A **123**, 376 (2003), doi:10.1541/ieejfms.123.376.
- 28) J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **30**, 30801 (2012), doi:10.1116/1.3691832.
- 29) J. Bohlmark, M. Lattemann, J. T. Gudmundsson, A. P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, and U. Helmersson : Thin Solid Films **515**, 1522 (2006), doi:10.1016/j.tsf.2006.04.051.
- 30) D. Lundin and K. Sarakinos : J. Mater. Res. **780** (2012), doi:10.1557/jmr.2012.8.
- 31) A. Anders, J. Andersson, and A. Ehiasarian : J. Appl. Phys. **102**, 113303 (2007), doi:10.1063/1.2817812.

第5章 TiAl 合金ターゲットを用いた実プロセス条件下における細孔内壁面成膜 2 : 圧力の影響

5.1 緒言

数ミリメートルないしサブミリメートルスケールの入口寸法を有する管状構造体の内壁面に対して耐摩耗性や耐腐食性¹⁾, 親疎水性の制御²⁾, あるいは生体適合性³⁾など多様な表面機能を付与するためには, 単元素金属だけでなく窒化物や酸化物, 多元系化合物による高性能薄膜を管状構造物の内壁面に対して成膜する技術の確立が必須である. 本研究で着目する(Ti, Al)N膜は, 自動車用構造材料など金属材料の耐摩耗コーティング材料として広く用いられており, 膜中のAl存在比が60 at%より大きくかつNaCl型立方晶の結晶構造を有する場合に最も大きな硬さを示すことが知られている⁴⁻⁶⁾. そのような特性を有する薄膜を得るためには, 基材表面に入射するスパッタ粒子の運動エネルギーを高くする必要があり, そのためにはイオン化スパッタ粒子を用いることは有効であることが報告されている⁷⁾. 従って, 細孔内壁面への成膜においては, スパッタ粒子の運動エネルギーを大きくするだけでなく粒子輸送中における運動エネルギー損失の抑制が重要となる. 産業で用いられる実プロセスにおいて重要な成膜パラメータのひとつとして取り扱われている放電圧力は, プラズマ内において粒子同士が衝突する頻度を表す平均自由行程や, 衝突を繰り返した後に熱平衡状態すなわち熱拡散によるランダム方向運動に移行するまでの平均移動距離を表す熱化距離に影響を及ぼす⁸⁾. 放電ガスの圧力すなわち放電ガス粒子の存在密度は, スパッタ粒子との衝突頻度および衝突に伴う運動方向や運動エネルギー変化に影響を及ぼすことから, 結果として圧力は, 細孔内壁面に入射するイオン化スパッタ粒子の最大到達深さすなわち内壁面へ成膜される最大深さや堆積膜の結晶性に影響を及ぼすと推察される.

そこで本章では, 産業用途で用いられる実材料への適用を検討するために, 前章までに得られた知見を用いて, 前章に引き続き耐摩耗部材として知られている(Ti, Al)Nを工業生産

用真空チャンバー内で数ミリメートルスケールの寸法を有する細孔内壁面に成膜し，基板バイアス電圧が細孔内部における Ti および Al スパッタ粒子の輸送挙動および内壁面膜成長に及ぼす影響を調査する．細孔内部におけるスパッタ粒子の輸送挙動を明らかにするため，プラズマ中におけるスパッタ粒子のイオン相対量，成膜速度，結晶構造および化学組成比について，細孔入口からの深さ方向変化を系統的に調査する．また，実材料として適用する際に重要な指標となる硬さおよび弾性率も併せて評価する．

5.2 実験方法

5.2.1 成膜方法

成膜用真空チャンバーは，中小規模の産業用途に用いられている DOMINO mini 型 PVD コーティングシステム (Sulzer Metaplas 社) を用いた⁹⁾．ターゲット材は，75 × 450 mm² の寸法を有する TiAl 合金 (組成比 Ti : Al = 33.3 : 66.7) を用いた．ターゲット材へのパルス電力印加には，SIPP2000 型パルス発生器 (MELEC 社) および直流安定化電源 (ADL 社) を用いた．電圧および電流のパルス波形は，190-202S 型デジタルオシロスコープ (FLUKE 社) を用いて取得した．HiPIMS 法では，ターゲット材への時間平均印加電力 8 kW，およびパルス幅 50 μs の下，パルス周波数 100 Hz にて成膜を行った．dcMS 法では，一定の印加電力 8 kW の下で成膜を行った．成膜する基板には，面方位が(001)の単結晶シリコンウエハを用い，成膜前にアセトンおよびエタノールでそれぞれ 10 分間超音波洗浄を行った．櫛歯形状を有するステンレス板を 2 枚のシリコンウエハで挟むことにより，1 × 1 mm² の正方形断面かつ 10 mm の深さを有する細孔を形成した．これにより内壁面に成膜した薄膜の分析を可能にした (Fig. 5.1 (a))．細孔入口面をターゲット中心部分の表面に相対する向きに配置し，細孔入口から Ti_{0.33}Al_{0.67} ターゲットまでの距離は 70 mm に設定した (Fig. 5.1 (b))．さらに，細孔入口に隣接して基板表面がターゲットと相対する向きに別途 Si 基板を配置した．

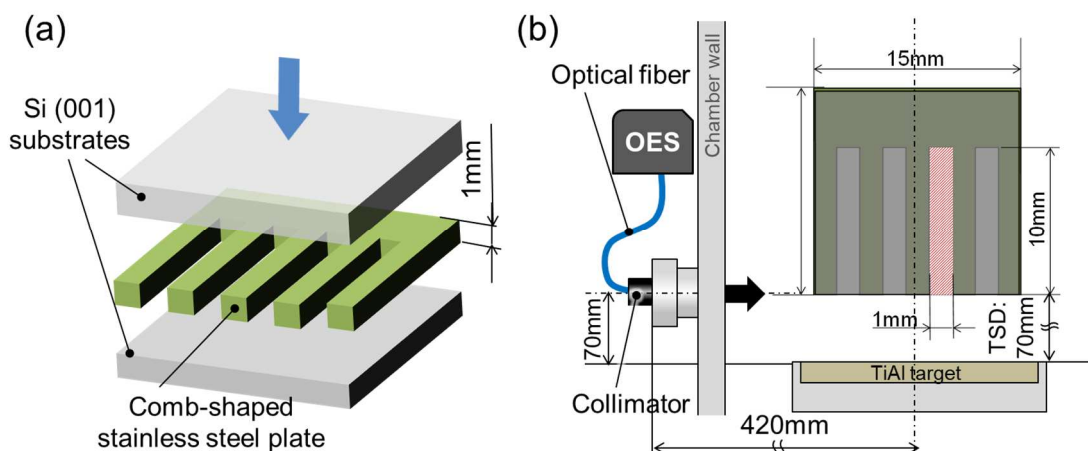


Fig. 5.1 Schematic images of (a) configuration of $1 \times 1 \text{ mm}^2$ holes with comb-shaped stainless steel damped with two Si (001) substrates, and (b) geometrical dimensions.

成膜に際しては、基準圧力 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 未満の状態になった後に、純度 99.9997 % のアルゴン (Ar) と純度 99.9995 % の窒素 (N_2) から成る混合ガスを導入した。放電ガスの圧力が細孔内壁面の成膜状態に与える影響を調べるため、全圧は 0.5, 1, あるいは 2 Pa を維持するよう調整した。また、細孔入口面において (Ti, Al)N 膜が化学量論的組成となるよう、 N_2 と Ar それぞれのガスの流量比 $\phi_{\text{N}_2}/\phi_{\text{Ar}}$ は、HiPIMS 法では 0.3, dcMS 法では 1 を維持するよう調整した。成膜時の基板バイアス電圧は -50 V であり、意図的な加熱は行わなかった。異なる圧力下で細孔内壁面に成膜した膜の被覆状態を比較するために、いずれの圧力下においてもターゲットに面した Si 基板上に成膜する膜の厚みが $1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ となるよう成膜時間をそれぞれ調整した。プロセスパラメータと条件を **Table 5.1** にまとめた。

それぞれの圧力についてプラズマ中イオンおよび中性粒子の励起に伴う発光強度比を検証するために、発光分光法 (Optical Emission Microscopy, OES) によるプラズマ分析を行った。プラズマ光の収集はコリメートレンズを装着した光ファイバーを通して行い、波長分解

Table 5.1 Process parameters for deposition of the (Ti, Al)N films.

Deposition parameters	[Unit]	dcMS		HiPIMS	
Time-averaged power	[kW]	8		8	
Pressure	[Pa]	0.5	0.5	1	2
Gas flow rate (Ar/N ₂)	[sccm]	70/70	120/36	200/60	240/72
Bias voltage	[V]	50		50	
Substrate heating		None		None	
Pulse durations (duty cycles)	[μ s (%)]	-		50(5)	
Pulse frequency	[Hz]	-		1000	
Thickness of films facing the target	[μ m]	1		1	
		± 0.1		± 0.1	

能 0.35 nm を有する USB2000+型分光器（Ocean Optics 社）により分光を行った。光ファイバーの先端は、ターゲットの中心から 420 mm かつ細孔入口面の真横方向のチャンバー壁に配置することで、Ti_{0.33}Al_{0.67}合金ターゲット前面の領域全体からの発光情報を取得した（Fig. 5.1 (b)）。

5.2.2 薄膜の特性評価

細孔内壁面に成膜された薄膜は、櫛歯形プレートを両面から挟んでいる Si 基板を露出させた後分析に供した。膜厚は、Dimension Icon 型原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy : AFM, Veeco 社）を用いて、成膜されていない箇所との段差測定による値として得られた。膜の化学組成比は、XVision 200TB 型集束イオンビーム加工観察装置（SII NanoTechnology 社）に装着された Genesis APEX2 型エネルギー分散型 X 線分光装置（Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX, EDAX 社）より得られた。分析条件は、加速電圧 10 kV、取得時間は最大 100 sec、観察倍率 50,000 \times に設定し、内壁面の複数の深さに対して実施した。ターゲット対向面に成膜した薄膜の結晶構造解析は、Smart Lab 型 X 線回折装置（X-ray Diffractometry : XRD, リガク社）を用いて、X 線源として Cu-K α 特性 X 線、管電圧 40 kV、管電流 30 mA の条件下で $2\theta/\theta$ 法により実施した。得られた回折パタ

ーンは、ICCD 粉末 X 線回折データ¹⁰⁾および装置付属の粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL-2 を用いて結晶構造の同定を行った。細孔内壁面に成膜された(Ti, Al)N 膜の局所結晶構造解析は、JEM-3200FS 型透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM, 日本電子社) を用いた制限視野電子回折法¹¹⁾ (Selected Area Electron Diffraction : SAED) により 300 kV の条件下にて行われた。TEM 分析用の膜断面超薄片試料は、Quanta 3D FEG 型デュアルビーム FIB-SEM 加工装置にて作製した。

膜の硬さおよび弾性率は、Nano-indenter G200 型ナノインデンテーション試験機 (Agilent Technologies 社) を用いて測定した。押し込みに用いる圧子はバーコピッチ型ダイヤモンド圧子を用いた。ターゲット対向面に成膜した膜においては、それぞれの試料に対して最大荷重 5 mN にて 20 カ所押し込みを行い硬さおよび弾性率を算出した。試験時の荷重は、圧痕の深さがターゲット対向膜の設定厚み 1 μm の 10%未満となるように設定した。内壁面に成膜された膜においては、細孔入口面から深くなるにつれて膜厚は減少するため、それぞれの試験箇所について押し込み荷重を 2 から 0.1 mN までの間で調整した。

5.3 結果と考察

5.3.1 プラズマ特性

プラズマ放電時にターゲットへ印加した電圧および電流のパルス波形の代表例を **Fig. 5.2** に示す。50 μs の間ターゲットに 600-650 V の電圧を印加したところ、得られたピーク電流値は 490 A から 600 A であった (**Fig. 5.2 (a)**)。放電ガスの圧力が大きいほど、ピーク電流は増大する傾向が示された (**Fig. 5.2 (b)**)。用いたターゲットの寸法から換算した結果、放電ガスの圧力が 0.5 Pa, 1 Pa, および 2 Pa におけるピーク電流密度はそれぞれ 1.45 A/cm², 1.69 A/cm², および 1.78 A/cm² であった。これらのピーク電流密度は、プラズマ中でスパッタ粒子の多くがイオン化していることを示している。圧力 0.5 Pa において、Ar と N₂ の混合ガス中で放電させた際に得られた Ti および Al のプラズマ発光スペクトルを

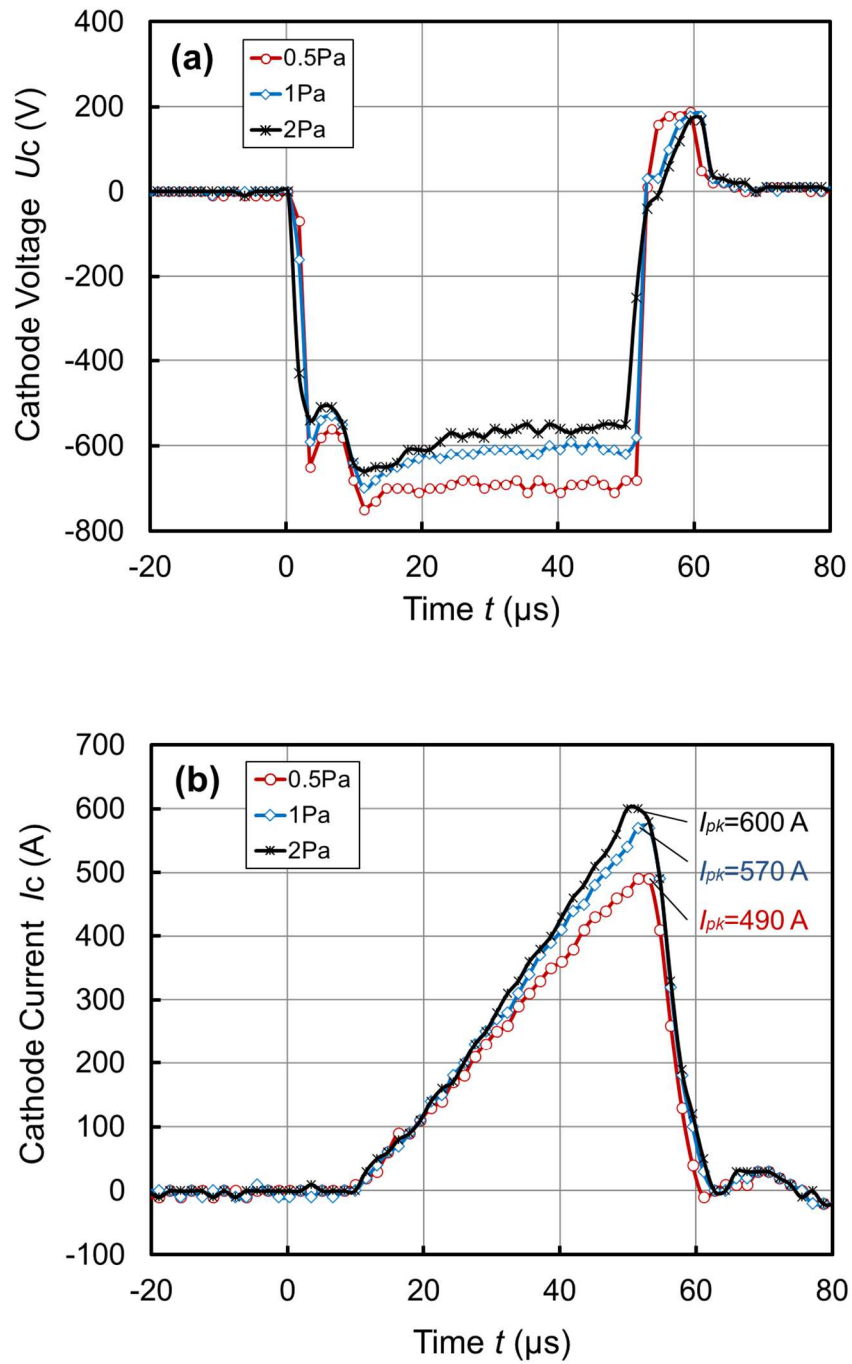


Fig. 5.2 (a) Cathode voltage and (b) current waveforms measured during HiPIMS discharge at a constant mean power of 8 kW, a frequency of 1 kHz, a pulse length of 50 μs , and different working pressure of 0.5, 1, and 2 Pa.

Fig. 5.3 に示す。その結果、Al (0)および Ti (0)由来の励起ピークだけでなく、イオン化した Al ないし Ti 由来の発光ピークが数多く確認された。特に、dcMS 法と比べて HiPIMS 法の方が、波長 397 nm における Al (1+)由来のピーク強度は大きい様子が認められる。本研究では、用いた分光器の波長分解能が不十分なため多価イオンに由来する発光ピークの測定は困難であったが、Ar と N₂ の混合ガス中において Ti ないし Al をスパッタリングすると、プラズマ中に多価イオンは存在することが報告されている¹²⁾。

OES で得られた各ピークの発光強度は発光種の絶対量を示していないが、イオンと中性粒子の発光強度比からプラズマ中のイオン相対量を半定量的に評価することは可能である^{13,14)}。Ti (0)に由来する 522 nm のピークおよび Ti (1+)に由来する 336 nm のピーク、Al (0)に由来する 310 nm のピークおよび Al (1+)に由来する 397 nm のピークから算出した異

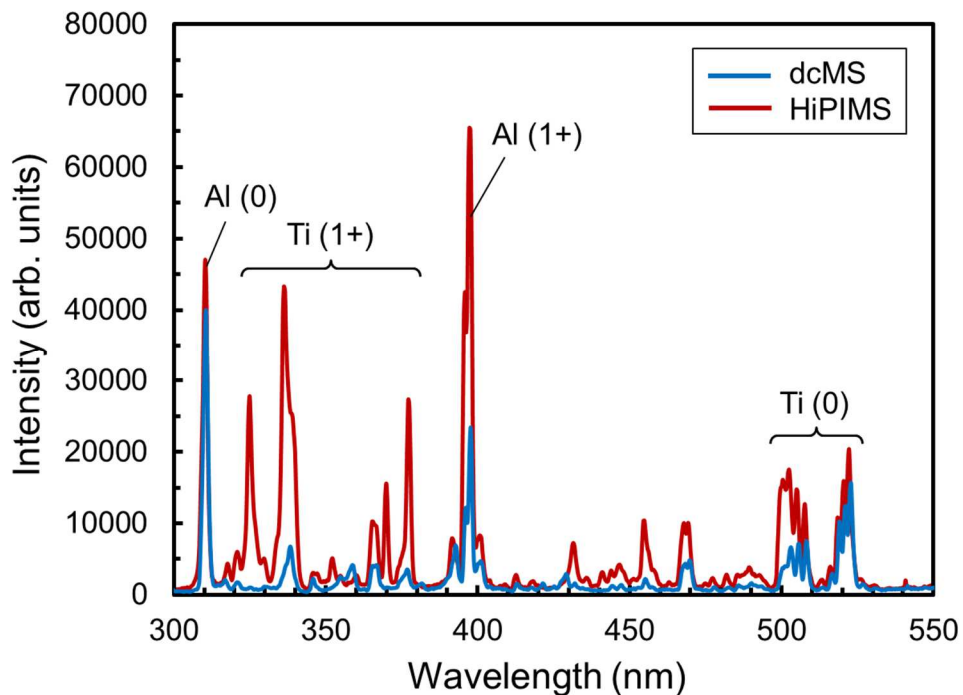


Fig. 5.3 Optical emission spectrum of HiPIMS and dcMS discharge during TiAl alloy sputtering in mixed Ar/N₂ atmosphere under a working pressure of 0.5 Pa.

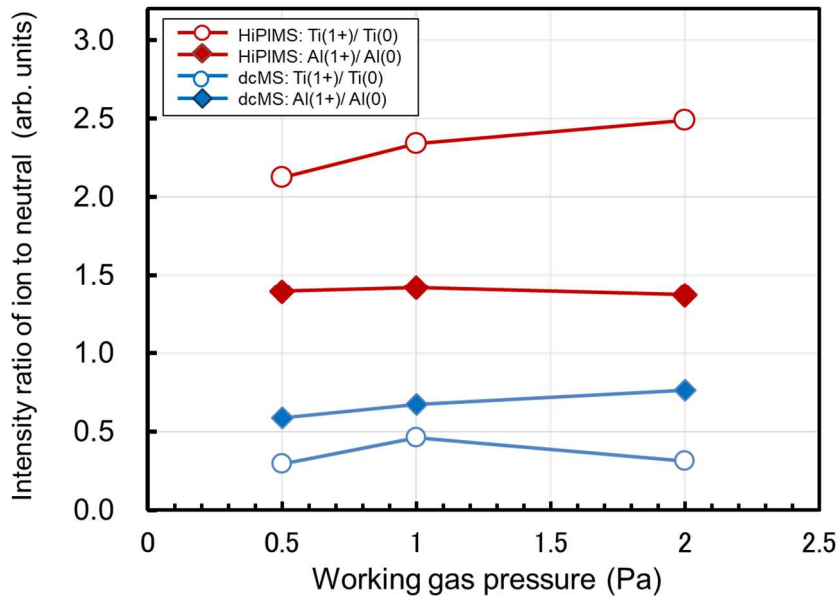


Fig. 5.4 OES peak intensity ratios for the Al(1+) ion at a wavelength of 397 nm to that of the Al neutral at a wavelength of 310 nm, and the Ti(1+) ion at a wavelength of 336 nm to that of the Ti neutral at a wavelength of 522 nm under different working pressures in HiPIMS and dcMS.

なる放電ガス圧力における発光強度比を **Fig. 5.4** に示す。いずれの圧力においても、Ti, Alともに dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が中性粒子に対するイオンの発光強度比は大きいことが分かる。dcMS 法と比べて HiPIMS 法における発光強度比は、Al の場合は 2 倍、Ti の場合は 4 倍以上の値を示した。dcMS 放電では電流密度は 0.05 A/cm^2 であったのに対して、HiPIMS 放電におけるピーク電流密度は 1.45 A/cm^2 であり、HiPIMS 放電の方がプラズマ密度は高いためであると言える。HiPIMS 放電において、Ti (0) に対する Ti (1+) の発光強度比は圧力が增大するにつれてわずかに増えていく傾向を有するのに対して、Al (0) に対する Al (1+) の発光強度比は圧力によらずほぼ一定である。dcMS 放電においては、Ti, Al ともに発光強度比は圧力の影響を受けていないように見える。HiPIMS 放電において Ti と Al

との間に圧力依存性の違いが見られた主な理由は、原子量および第 2 イオン化エネルギーが両者の間で大きく異なることに起因する¹²⁾。HiPIMS 放電において主なイオン化過程は電子衝突によるものであるため、放電ガスおよびスパッタリングによって放出された化学種のイオン化エネルギーが、プラズマ中のイオン相対量に影響を及ぼす。イオン化エネルギーは第 1, 第 2 とともに Al よりも Ti の方が小さいが、第 2 イオン化エネルギーの方が Al (18.83 eV) と Ti (13.62 eV) との差は大きい。また、Ti の第 2 イオン化エネルギーは放電ガス種である Ar (15.76 eV), N₂ (15.55 eV), および N (14.50 eV) のそれよりも小さい。従って、スパッタされた Ti 粒子がイオン化する割合は高く、その結果放出される二次電子は増大するためターゲット電流は増大したと考えられる¹⁵⁾。圧力が大きくなるにつれてターゲット電流の最大値が増加している理由は (Fig. 5.2 (b)), 圧力が大きくなるほど放電ガス種に電子が衝突する確率は増大するためである¹⁶⁾。

他方、Al の第 2 イオン化エネルギーは Ti よりも高いため、Al のイオン化効率は Ti よりも低くなる。また、Al の原子量すなわちスパッタされた Al 粒子の質量は Ti のそれよりも小さいため、プラズマ密度が高い場合でもイオン化確率はさらに低下する。Greczynski らは、本研究とほぼ同一の組成比を有する Ti_{0.3}Al_{0.7}合金ターゲット材を用いて HiPIMS 放電を行い、ピーク電流密度 1 A/cm²における時間平均イオン流束について報告している¹²⁾。本研究では多価イオンの存在は検出されなかったが、上記の報告では、Ti_{0.3}Al_{0.7}合金ターゲットの Al 含有比は Ti のそれより大きく、Ti よりも Al のスパッタリング収率が高い¹⁷⁾にもかかわらず、Al (2+)と比べて二桁大きい Ti (2+)イオン流束が明瞭に示されている。

5.3.2 成膜速度分布

それぞれの放電ガス圧力における (Ti, Al)N 膜の成膜速度分布を Fig. 5.5 に示す。いずれの深さにおいても、圧力が大きいほど成膜速度は減少していく傾向が認められる。HiPIMS 法と dcMS 法を比較すると、細孔入口から深さ 2 mm までにおいてはいずれの圧力条件下における HiPIMS 法よりも dcMS 法の方が成膜速度は大きかった。深さ 2 mm 以深を見る

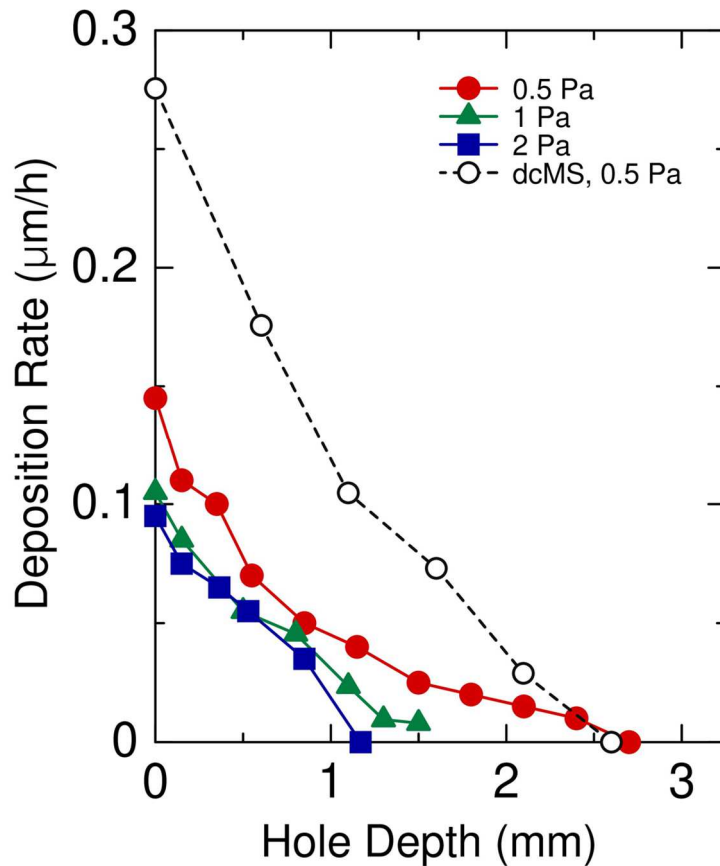


Fig. 5.5 Deposition rate of (Ti, Al)N films on inner-wall surfaces under different working pressures.

と、dcMS法と比べて圧力0.5 PaでのHiPIMS法の方が成膜速度は大きいことが分かる。同一の圧力条件下においては、dcMS法よりもHiPIMS法の方が内壁面のより深い位置にまで成膜されることが確認された。圧力0.5 PaにおいてHiPIMS法によって成膜された最大深さは2.7 mmであった。入口寸法は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ であることから、アスペクト比2.7の深さにまで成膜されたと言える。前章において、同一の真空チャンバーを用いて0.5 Paの下入口寸法 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の細孔内壁面に成膜した結果、最大成膜深さは約5 mmでありアスペクト比は2.5となる (Fig. 4.5)。第3章にて示した成膜速度分布の片対数プロット外挿線の説明式

(3.6), (3.7) より, 入口寸法を半分にすると傾きを表す係数 ϕ は2倍になる, すなわち最大成膜深さは半分になることを示している. 以上のことより, 今回得られた結果と前章にて得られた結果との間に矛盾はないと考える. 他方, 前章の結果と比べて **Fig. 5.5** では, いずれの深さにおいても成膜速度が大幅に減少している. 理由としては, 前章では TS 距離が 55 mm であったのに対して, 本章ではより長い 70 mm であるため中性スパッタ粒子の多くが細孔入口面に達する前に熱化して細孔入口面の周囲に拡散したことから, 本章においては細孔入口面をターゲット中央部分に対向する位置に設置したために入口面を通過する中性スパッタ粒子の数密度が大幅に減少したことが推察される.

内壁面に形成された膜の膜厚均一性を評価するために, 細孔入口部分の内壁面成膜速度で規格化した成膜速度分布を **Fig. 5.6** に示す. 細孔入口から深さ 0.8 mm までは圧力によら

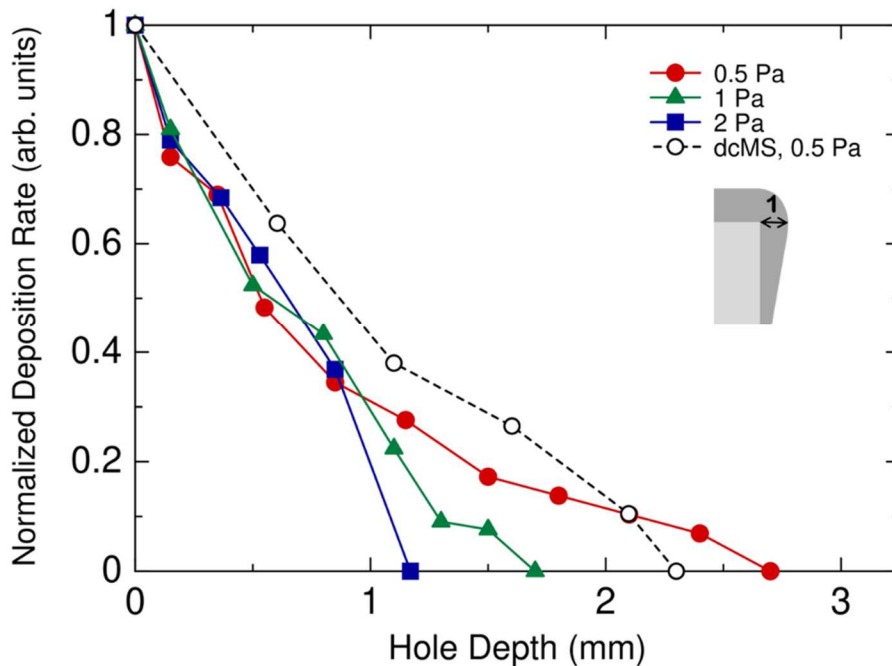


Fig. 5.6 Normalized deposition rate of (Ti, Al)N films on inner wall-surfaces to the value of the entrance of inner-wall surface under three different working pressures.

ず HiPIMS 法による相対成膜速度は互いにほぼ同一であることが分かった。深さ 1 mm 以深では圧力が小さいほど相対成膜速度は大きく、細孔内壁面に成膜される最大深さは大きくなる傾向が認められた。圧力 0.5 Pa における HiPIMS 法と dcMS 法の結果を比較すると、細孔入口から深さ 2.1 mm までは dcMS 法の方が相対成膜速度は大きく、深さ 2.1 mm 以深では逆に HiPIMS 法の方が相対成膜速度は大きいことが分かった。dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が成膜されている最大深さは深いことが分かった。圧力が小さくなるほどスパッタ粒子の平均自由行程は長くなるため、放電ガス種との衝突に伴うイオン化スパッタ粒子の運動方向変化や熱中性化の発生確率は小さくなる傾向を有する。従って圧力が小さくなるほど、細孔内壁面に対して平行な方向に運動するイオン化スパッタ粒子のより多くが細孔内部の深くにまで輸送され、その結果細孔内壁面のより深い位置にまで成膜されたと考えられる¹⁸⁾。

ターゲット面と相対するように配置した平面基板への、異なる放電ガス圧力における成膜速度を Fig. 5.7 に示す。細孔内壁面と比較するため、細孔入口近傍の内壁面における成膜

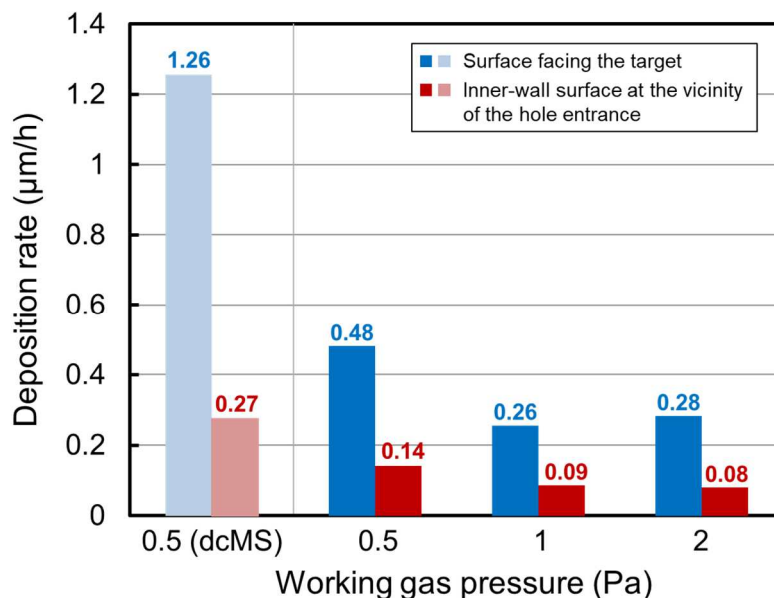


Fig. 5.7 Deposition rate of (Ti, Al)N films on the surface facing the target and the inner-wall surface at the vicinity of the hole entrance.

速度も併せて示す。内壁面だけでなく対向面についても、圧力が増大するにつれて成膜速度は減少している様子が確認される。また dcMS 法による成膜速度は、HiPIMS 法によるいずれの成膜速度よりも大きい。HiPIMS 法においては、プラズマ中の金属イオン相対量が増大するほど成膜速度は低下することが知られている¹⁹⁾。放電ガス圧力が大きくなるほどプラズマ中の金属イオンの存在密度は大きくなるので、圧力の増大に伴う成膜速度の低下は成膜面形状に特有な現象ではないことを本結果は示している。

5.3.3 膜の化学組成比

細孔内壁面に成膜した(Ti, Al)N 膜の深さ方向化学組成比分布を **Fig. 5.8** に示す。図中、細孔入口における化学組成比が 20 % 付近である曲線群は Ti 組成比の深さ方向変化を表している。また、細孔入口における化学組成比が 50 から 70 % である曲線群は金属成分すなわち Ti と Al を合わせた組成比の深さ方向変化を表しており、各深さにおいて上の曲線と下の曲線との値の差が Al 組成比である。背景濃度の違いは、濃い方から順に Ti, Al および N の dcMS 法における組成比の変化を視覚的に示したものである。HiPIMS 法によって得られた膜は、いずれの圧力においても、Ti の化学組成比は深さによらずほぼ同一であり、Al の組成比は深くなるにつれて減少していく傾向が認められる。また、Al の組成比で見られる深さ方向の減少は、圧力が大きいほど顕著であることが分かった。これに対して、dcMS 法によって得られた膜は、HiPIMS 法で得られた分析範囲においては Ti, Al の化学組成比ともに深さによらずほぼ同一である様子が認められる。ターゲット面と対向するように配置した平面基板にそれぞれ異なる放電ガス圧力にて成膜した(Ti, Al)N 膜の化学組成比を **Table 5.2** に示す。細孔内壁面膜とは異なり、ターゲット対向面に成膜された(Ti, Al)N 膜の化学組成比は圧力によらずほぼ同一であることが分かった。

Fig. 5.8 の値を換算して得られた金属成分中における相対 Al 含有率を **Fig. 5.9** に示す。(Ti, Al)N の微細結晶構造は、Al 含有率に依存して変化することで知られており、(Ti, Al)N における金属成分中の相対 Al 含有率は特性を推定する重要な指標のひとつとして用い

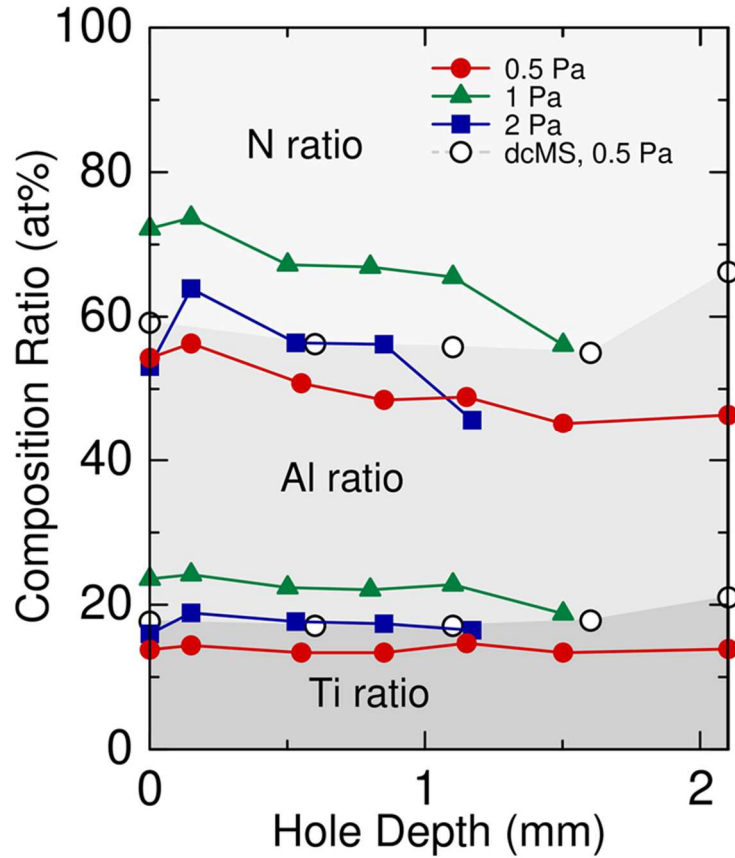


Fig. 5.8 Variation in chemical compositions of (Ti, Al)N films with the hole depth under different working pressures. The lower curve group shows the variation of Ti ratio. The upper curve group shows (Ti + Al) ratio, thus the difference between the value on the upper curve and on the lower curve shows Al ratio. Regarding background colors, dark, halftone, and light gray shows the variation of Ti, Al, and N ratio for dcMS, respectively.

Table 5.2 Chemical compositions of the (Ti, Al)N films deposited on the substrate facing the target by HiPIMS at different working pressures.

Working gas pressure [Pa]	Atomic composition [at.%]	
	Al	Ti
0.5	69	31
1	71	29
2	71	29

られている⁶⁾。ターゲット対向面に成膜された(Ti, Al)N膜の化学組成比すなわち金属成分中におけるAl含有率は、圧力によらずほぼ同一(原子数比 $Al/(Ti + Al) \approx 0.7$) だったのに対して、細孔内壁面に成膜された膜の金属成分中Al含有率は、細孔入口からの深さに依らず圧力0.5 Paにおいて最も高く、圧力1 Paにおいて最も低いことが分かった。また、いずれの圧力においてもAl含有率は内壁面の深さが深くなるにつれて減少する傾向が認められる。特に深さ1 mm以深においては、圧力が大きくなるにつれてAl含有率の深さ方向変化は顕著であるようにも見える。以上のことは、細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の輸送挙動の圧力依存性が、Ti粒子とAl粒子との間で異なっていることを示唆しており、粒子輸送過程におけるスパッタ粒子とガスとの衝突およびそれに伴うスパッタ粒子の熱化現象から説

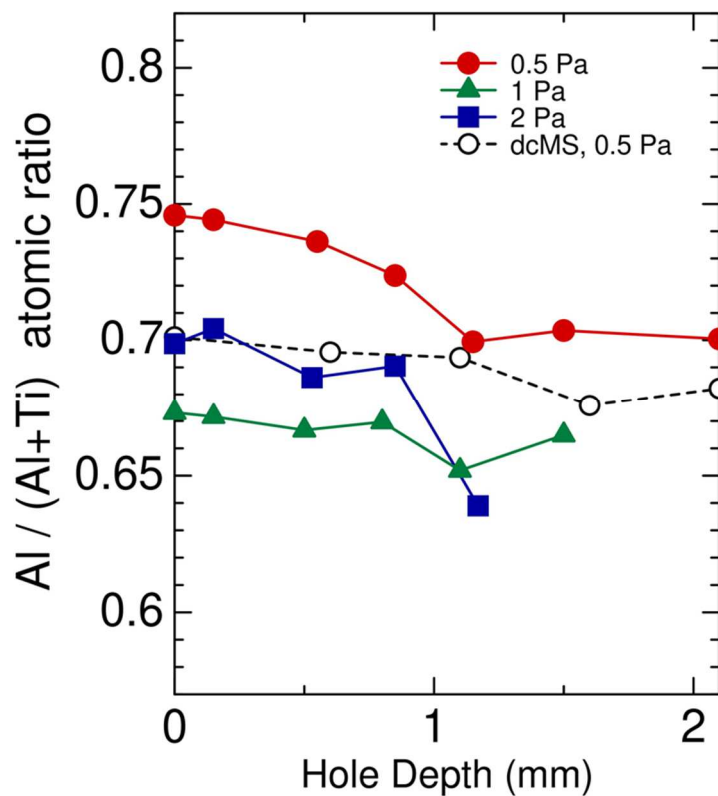


Fig. 5.9 Variation of Al / (Ti+Al) ratio in the (Ti, Al)N films with the hole depth under different working pressures.

明することができる。Kellerらは、熱化前のスパッタ粒子は弾道的な輸送、熱化後の粒子は拡散的な輸送とそれぞれ分類することによって、スパッタリングされた粒子の輸送過程を解析的に説明している²⁰⁾。圧力1 Paにおいて金属成分中 Al 含有率が最も小さい値となったことは、Rossnagelらによる TiW, AlCu のスパッタリング挙動²¹⁾や、中野らによる LaB₆に関する報告²²⁾と一致する。これらの報告では、化学組成比の圧力依存性は2つのスパッタ種の質量差に起因するスパッタ粒子の減速および拡散挙動の違いから生じると説明されている。

圧力0.5 Paにおいては、他の圧力条件と比べてスパッタ粒子とガス粒子との二体衝突が生じる頻度は小さく、スパッタ粒子の平均自由行程は長い。よって圧力0.5 Paにおけるスパッタ粒子の輸送過程は、他の圧力よりも弾道的な輸送が支配的であると言える。したがって、放電ガスの化学種よりも軽い質量数を有する化学種がスパッタ粒子に含まれている場合、圧力が増加するにつれて細孔内部を弾道的に輸送される軽スパッタ粒子種は著しく減少し、その結果膜中における軽スパッタ種の含有率は小さくなる。換言すると、圧力が大きくなるにつれて、熱化されるスパッタ粒子の割合は増加することから粒子の輸送はより拡散的になる。圧力1 Paにおいて、(Ti, Al)N 膜における金属成分中 Al 含有率は最も小さくなった理由は、細孔内部を輸送される Al, Ti, および N 粒子から成る流束中における Al 粒子の熱化のしやすさの観点から説明することができる²³⁾。本研究において最も低い圧力である0.5 Paにおいては、細孔内部のスパッタ粒子は弾道的に輸送され、細孔内部でガス粒子との衝突は実質的に発生しない。金属成分中 Al 含有率が最も小さくなった圧力1 Paにおいては、細孔内部を輸送される粒子種のうち質量数が小さい化学種である Al は、質量数が大きい化学種である Ti や Ar と比べて、熱化による運動量の減少および運動方向の変化が著しくなる傾向を有する。すなわち、Ti 粒子と比べて Al 粒子の方が、ガス粒子との衝突によって後方散乱する割合が大きいため、細孔入口からの深さが大きくなるほど輸送される流束中における Al の割合は減少し、その結果細孔内壁面に成膜された(Ti, Al)N 膜の金属成分中 Al 含有率は深くなるにつれて現象すると考えられる。他方、本研究において最も高い圧力である2 Paにおいては、金属成分中 Al 含有率は dcMS 法によるそれと類似していることから、

細孔内部では拡散的な輸送が支配的であると考えられる。以上を纏めると、スパッタ粒子の熱化のしやすさは圧力の影響を受けており、スパッタ粒子種の質量数が小さくなるほどその影響は顕著であること、また細孔内部において圧力が小さい場合は弾道的な輸送が、圧力が大きい場合は拡散的な輸送が支配的になることが言える。

5.3.4 膜の結晶構造

それぞれの圧力下においてターゲット対向面に成膜された(Ti, Al)N膜のX線回折パターンを **Fig. 5.10** に示す。圧力 0.5 Pa で成膜された膜からは、200, 220 および 311 反射に由来する回折パターンが確認された。これらの回折線は、(Ti, Al)N 膜の結晶構造が多結晶

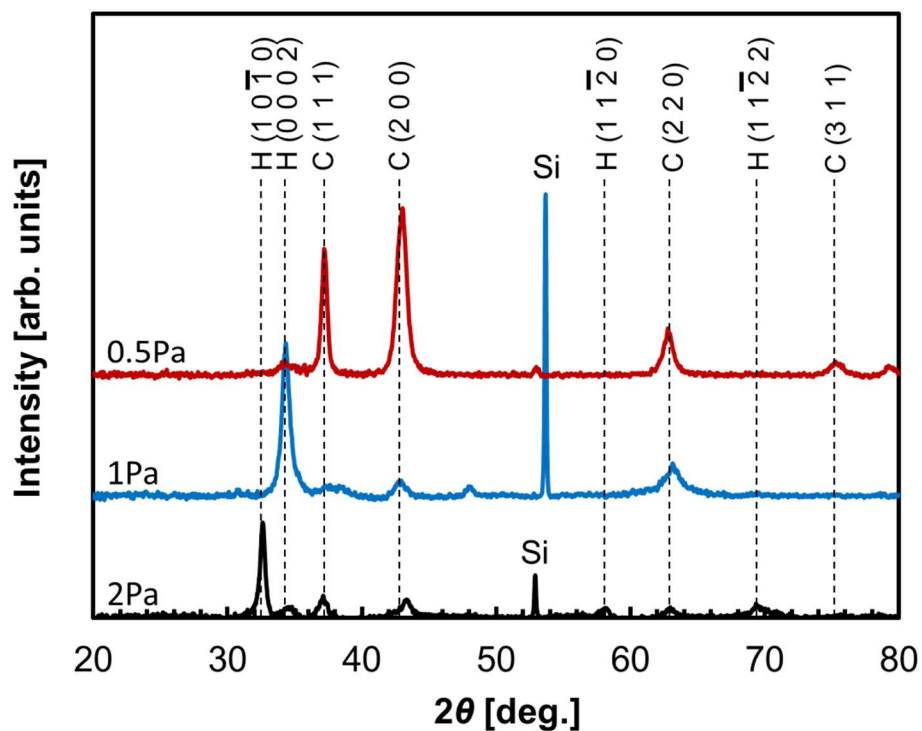


Fig. 5.10 X-ray diffraction patterns of (Ti, Al)N films deposited by HiPIMS at working pressures of 0.5, 1, and 2 Pa, with a time-averaged power of 8 kW.

の NaCl 型立方晶を含むことを示している。NaCl 型立方晶に由来する回折線の強度は、圧力が大きくなるにつれて弱くなる傾向が認められる。また、圧力 1 Pa においては 0012 反射に由来する回折パターンが、圧力 2 Pa においては 1010 反射に由来する回折パターンがそれぞれ確認された。これらの回折線は、膜の結晶構造がウルツ鉱型六方晶を含むことを示している。以上のことから、圧力が 0.5 Pa から 2 Pa に増大するにつれて、(Ti, Al)N 膜の結晶構造は NaCl 型立方晶からウルツ鉱型六方晶に変化していくことが明らかとなった。OES より得られた Ti のイオン相対量 (Fig. 5.4) は、圧力 2 Pa において最も大きいことから、多価 Ti イオンが六方晶の形成における核形成の中心として作用していると考えられる^{12,24)}。

細孔内壁面に成膜した (Ti, Al)N 膜の結晶構造を調査するため、圧力 0.5 Pa において得られた内壁面膜について断面 TEM 観察および制限視野電子回折 (Selected Area Electron Diffraction : SAED) の実施結果を Fig. 5.11 に示す。(a)は細孔入口から深さ 0.1 mm, (b)は深さ 1 mm における内壁面膜の断面分析結果である。SAED の測定領域は、膜断面の基材すなわち内壁面の近傍、表面近傍および膜断面の中間部分にそれぞれ設定した。TEM 像より、いずれの深さにおいてもシャドウイング効果による斜め方向の膜成長が確認された。深さ 0.1 mm よりも深さ 1 mm の方が配向した膜成長が明瞭に観察される。ただし基材近傍は、中間部分および表面近傍と比べて斜め方向の構造は両者ともに不明瞭だった。また、(a), (b)いずれも内壁面基材の近傍における SAED パターンは連続的なリングパターンであり、堆積膜は成膜開始から厚み数十 nm までの間アモルファス構造で成長したことが分かった。同様の構造は、(Ti, Al)N 膜の低温成長において観察されている²⁵⁾。膜断面の中間部分および表面近傍においては、NaCl 型立方晶相およびウルツ鉱型六方晶相の両方に由来する SAED パターンが明瞭に確認された。圧力 0.5 Pa においては、他の圧力条件と比べて細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の平均自由行程は長く粒子同士の衝突頻度は小さいため、弾道的に輸送されるスパッタ粒子の運動エネルギーが維持される割合は大きくなると考えられる。換言すると、圧力が小さくなるにつれて細孔内部を輸送されるイオン化スパッタ粒子束の平均運動エネルギーの深さ方向減少は緩やかになると考えられる。従って、圧力

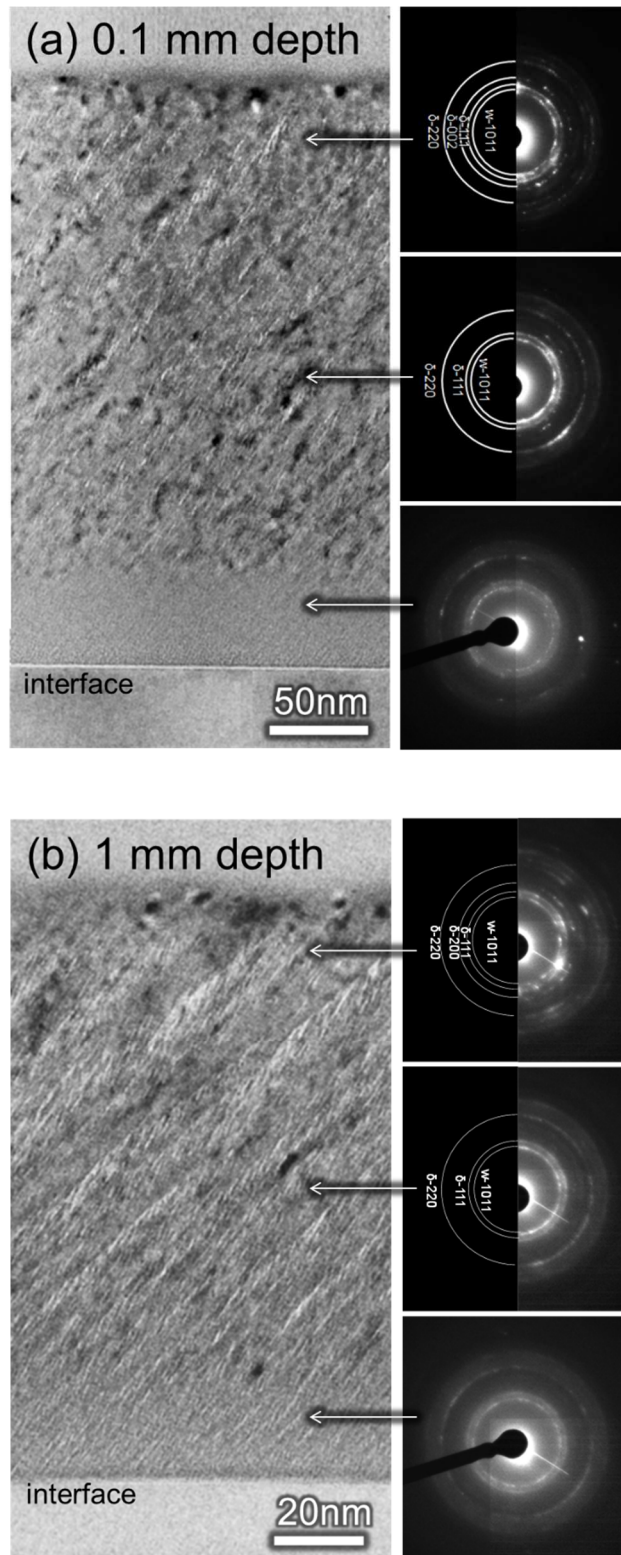


Fig. 5.11 Cross-sectional TEM images and corresponding SAED patterns of (Ti, Al)N films at the hole depth of (a) 0.1 mm and (b) 1 mm deposited under a working pressure of 0.5 Pa.

0.5 Pa においては細孔内壁面に衝突したイオン化スパッタ粒子からの運動量移動は大きく、吸着粒子の移動度は大きくなり、結果として細孔内壁面に NaCl 型立方晶相が形成されたと考えられる。深さ 0.1 mm と比べて深さ 1 mm の方が SAED パターンは連続的であり膜の結晶性は低いと言えるが、深さ 1 mm においても NaCl 型立方晶相に由来する回折リングは確認された (Fig. 5.1 1 (b))。0.5 Pa においてターゲット対向面に成膜した (Ti, Al)N 膜の結晶構造は NaCl 型立方晶相のみであったことから、ターゲットから直接輸送されるスパッタ粒子束の方が、細孔内壁面に輸送される粒子束よりも有する平均運動エネルギーが大きいことを示している。

5.3.5 機械的特性

それぞれの圧力下でターゲット対向面に成膜した (Ti, Al)N 膜について、ナノインデンテーション法を用いて得られた硬さ H_{IT} および弾性率 E_{IT} を Fig. 5.1 2 に示す。放電ガスの圧

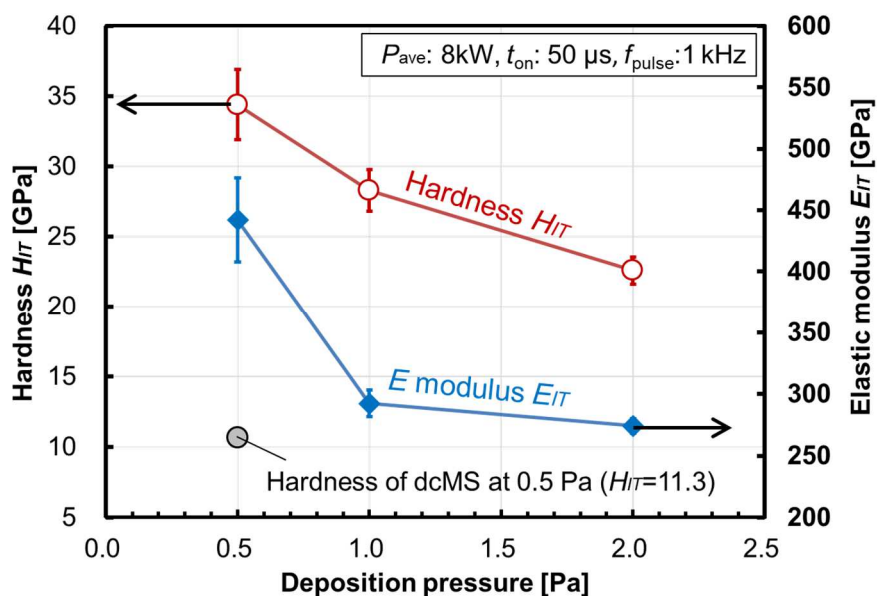


Fig. 5.1 2 Nanoindentation hardness H_{IT} and elastic modulus E_{IT} of (Ti, Al)N films on the surface facing the target at a maximum indentation load of 5 mN under different working pressures.

力が小さくなるにつれて硬さ，弾性率ともに増加する傾向が確認された．基板を加熱せずに膜成長させたにもかかわらず，0.5 Pa で 35 GPa という比較的高い硬さの膜を得ることに成功した．(Ti, Al)N は金属成分中 Al 含有率が大きくなるほど，NaCl 型立方晶相の存在比率が高くなるほど硬くなることが知られており，本結果は前節までに述べた化学組成比および結晶構造の結果と矛盾しない．

それぞれの圧力において細孔内壁面に成膜した (Ti, Al)N 膜の硬さを **Fig. 5.1 3** に示す．横軸は細孔入口面からの深さを表しており，ナノインデンテーション法によって得られた内壁面膜の硬さを深さ方向変化として示した．いずれの深さにおいても，圧力が小さいほど硬さは大きくなる傾向を有している．本傾向は，ターゲット対向面に成膜した膜の結果と同様である．いずれの圧力においても，細孔入口近傍（深さ 0.1 mm）の硬さはターゲット対向面に成膜した膜の硬さとほぼ同じであり，深くなるにつれて硬さは低下していく傾向が認められる．特に，入口近傍から深さ 1 mm までにおける硬さの変化は，1 mm 以深におけるそ

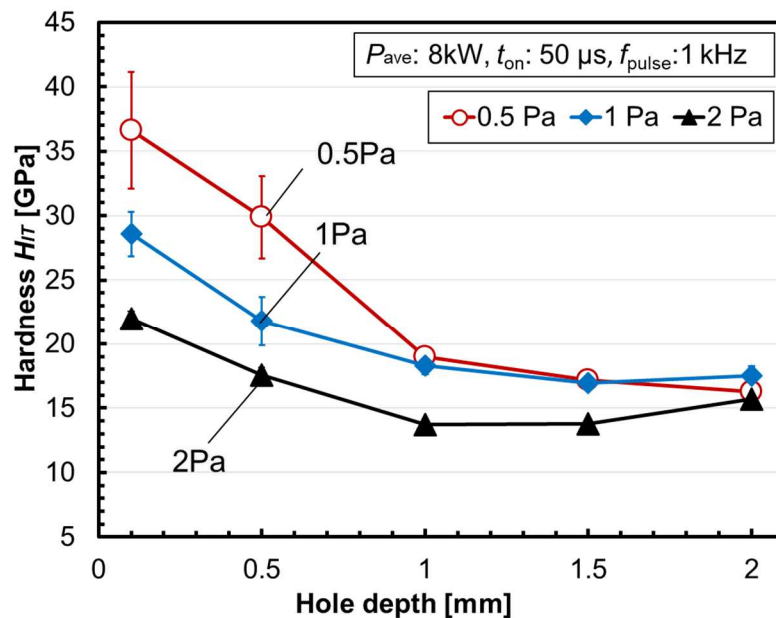


Fig. 5.1 3 Variations of nanoindentation hardness H_{IR} of (Ti, Al)N films along the inner wall of holes at a maximum indentation load of 2 mN under different working pressures.

れよりも著しい。ナノインデンテーション測定に際して、押し込み深さは 0.1 から 2 mN までの荷重範囲で事前調整を行っているが、内壁面の深さが深くなるにつれて膜厚は小さくなるため、深い位置における測定では押し込み荷重の全範囲で押し込み深さが膜厚の 10 % を超えた。従って、深さが大きくなるほど、あるいは同一の深さにおいて膜厚が小さくなるほど、基材である Si ウェーハが有する機械的性質の影響は大きくなる可能性が高い。深さ 1 mm 以深で、圧力が小さくなるほど硬さの深さ方向変化が減少から増加へと変化する傾向に見えるのは、上記の理由によると言える。圧力 0.5 Pa において入口近傍から深さ 1 mm までの間に見られる硬さの大きな減少は、Fig. 5.9 で示されている金属成分中 Al 含有比の減少に起因していると考えられる。(Ti, Al)N の機械的特性を決める主な因子は固溶体硬化によるものであり、NaCl 型立方晶相構造を維持しつつ金属成分中 Al 含有率が高いほど膜は硬くなることが知られている²⁶⁾。圧力が大きくなるにつれて硬さが減少する理由は、ウルツ鉱六方晶が形成されているためであると考えられる。

5.4 まとめ

本章では、前章までに得られた知見の産業用途に向けた適用を検討するために、 1×1 mm² の正方形断面を有する細孔内壁面に HiPIMS 法および dcMS 法を用いて (Ti, Al)N 薄膜を成膜し、産業で用いられる実プロセスにおいて重要な成膜パラメータのひとつとして取り扱われている放電ガスの圧力が成膜速度、化学組成比、および機械的特性の深さ方向変化に及ぼす影響を調査した。その結果、圧力が小さくなるにつれて、成膜速度は大きくより深い位置にまで成膜される傾向が認められた。同一圧力で比較するとイオン化粒子を含む条件下の方がより深い位置にまで成膜された。膜中 Al 含有率は、いずれの深さも 0.5 Pa において最も大きく、いずれの圧力においても Al 含有率は内壁面の深さが深くなるにつれて減少していた。以上より、細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の輸送挙動に対して圧力が及ぼす影響は、Ti 粒子と Al 粒子との間で異なっており、質量数の小さい Al の方が、圧力が大きくな

るにつれてガス粒子との衝突による熱化が著しい様子が示唆された。結晶構造解析の結果、圧力が 0.5 Pa から 2 Pa に増大するにつれて、ターゲット対向面に成膜した(Ti, Al)N 膜の結晶構造は、NaCl 型立方晶からウルツ鉱型六方晶に変化していくことが明らかとなった。また、圧力 0.5 Pa において細孔内壁面に成膜された膜は、深さ 0.1 mm, 1 mm とともに NaCl 型立方晶相およびウルツ鉱型六方晶相の両方を含むことが明らかとなった。さらにナノインデンテーション法による硬さ測定の結果、細孔内壁面の深さによらず圧力が小さくなるほど硬さは増大し、0.5 Pa において最大 35 GPa の硬さを得た。

以上より、低い放電ガス圧力の下で、高い運動エネルギーを有し弾道的に輸送されるイオン化スパッタ粒子を利用することによって、細孔内壁面の深い位置における膜被覆状態を改善することが可能であることが明らかとなった。また、圧力が小さくなるにつれて粒子同士の衝突頻度は小さくなるため、細孔内部を輸送されるイオン化粒子の運動エネルギー損失は小さくなり、それに伴い得られた内壁面膜の結晶性は向上することが分かった。さらに、低い圧力の下でイオン化粒子と中性粒子を共に含むスパッタ粒子束を用いることで、平面成膜の場合に匹敵する硬さを有する (Ti, Al)N 膜を $1 \times 1 \text{mm}^2$ の入口寸法を有する細孔内壁面に成膜することに成功した。

参考文献

- 1) S. de F. M. Mariano, M. Ueda, R. M. Oliveira, E. J. de D. M. Pillaca, and N. M. dos Santos : Surf. Coatings Technol. **312**, 47 (2017), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2016.08.077.
- 2) H. Yoshiki, K. Abe, and T. Mitsui : Thin Solid Films **515**, 1394 (2006), doi:10.1016/J.TSF.2006.03.060.
- 3) R. Pothiraja, M. Engelhardt, N. Bibinov, and P. Awakowicz : J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 335202 (2012), doi:10.1088/0022-3727/45/33/335202.
- 4) 山本兼司 : 高温学会誌 **33**, 84 (2007).
- 5) 山本兼司, 久次米進 : 神戸製鋼技報 **59**, 18 (2009).
- 6) 長谷川裕之 : 表面技術 **73**, 86 (2022), doi:10.4139/sfj.73.86.
- 7) G. Greczynski, J. Lu, M. Johansson, J. Jensen, I. Petrov, J. E. Greene, and L. Hultman : Vacuum **86**, 1036 (2012), doi:10.1016/j.vacuum.2011.10.027.
- 8) W. D. Westwood : J Vac Sci Technol **15**, 1 (1978), doi:10.1116/1.569429.
- 9) T. Shimizu, H. Komiya, T. Watanabe, Y. Teranishi, H. Nagasaka, K. Morikawa, and M. Yang : Surf. Coatings Technol. **250**, 44 (2014), doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.008.
- 10) ICDD: International Centre for Diffraction Data, <https://www.icdd.com/> (accessed November 27, 2022).
- 11) L. Reimer and H. Kohl : "Transmission Electron Microscopy : Physics of Image Formation", 5th ed. (Springer, 2008).
- 12) G. Greczynski, J. Lu, J. Jensen, S. Bolz, W. Kölker, C. Schiffers, O. Lemmer, J. E. Greene, and L. Hultman : Surf. Coatings Technol. **257**, 15 (2014), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2014.01.055.
- 13) J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A. P. Ehiasarian, and U. Helmersson : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **23**, 18 (2005), doi:10.1116/1.1818135.

- 14) M. Dickson and J. Hopwood : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **15**, 2307 (1997), doi:10.1116/1.580739.
- 15) A. N. Reed, M. A. Lange, C. Muratore, J. E. Bultman, J. G. Jones, and A. A. Voevodin : Surf. Coatings Technol. **206**, 3795 (2012), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2012.03.045.
- 16) A. Anders, J. Andersson, and A. Ehasarian : J. Appl. Phys. **102**, 113303 (2007), doi:10.1063/1.2817812.
- 17) B. N. Chapman : "Glow Discharge Processes : Sputtering and Plasma Etching" (Wiley, 1980).
- 18) A. Palmero, H. Rudolph, and F. H. P. M. Habraken : Appl. Phys. Lett. **89**, 211501 (2006), doi:10.1063/1.2392830.
- 19) A. Anders : J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **28**, 783 (2010), doi:10.1116/1.3299267.
- 20) J. H. Keller and R. G. Simmons : IBM J Res Dev **23**, 24 (1979), doi:10.1147/RD.231.0024.
- 21) S. M. Rossnagel, I. Yang, and J. J. Cuomo : Thin Solid Films **199**, 59 (1991), doi:10.1016/0040-6090(91)90052-Y.
- 22) T. Nakano, I. Mori, and S. Baba : Appl. Surf. Sci. **113–114**, 642 (1997), doi:10.1016/S0169-4332(96)00817-3.
- 23) J. M. García-Martín, R. Alvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, and A. Palmero : Appl. Phys. Lett. **97**, 173103 (2010), doi:10.1063/1.3506502.
- 24) G. Greczynski, J. Lu, M. P. Johansson, J. Jensen, I. Petrov, J. E. Greene, and L. Hultman : Surf. Coatings Technol. **206**, 4202 (2012), doi:10.1016/j.surfcoat.2012.04.024.
- 25) T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Komiya, T. Watanabe, H. Nagasaka, and M. Yang : Thin Solid Films **581**, 39 (2015), doi:10.1016/j.tsf.2014.11.076.

26) M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, and K. Nogi : Thin Solid Films **339**, 203 (1999),
doi:10.1016/S0040-6090(98)01364-9.

第6章 細孔内壁面成膜のマイクロ金型への適用

6.1 緒言

各種装置の小型化に伴う高集積化や多機能化が進む中、微細寸法を有する部品の加工精度向上や生産コスト低減が強く求められている¹⁾。特に、金属プレス加工分野において加工寸法を微細化した技術として知られているマイクロフォーミング技術²⁾は、マイクロからサブミリメートルスケールの寸法を有する精密部品の量産コスト低減に貢献している³⁾。マイクロフォーミング技術においては、工具寿命の向上すなわち耐摩耗性や耐凝着性が高い金型が強く求められている⁴⁾。このような要求に応えるため、マイクロフォーミングに用いられる微細金型基材の表面に対して、硬質皮膜を施す試みがなされている⁵⁾。しかしながら、従来の成膜方法では、サブミリメートルサイズの細孔を有するマイクロ金型の内壁面に所望の機能を有する被覆膜を施すことは困難であった。

これに対して、本研究では前章までに、数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔の内壁面に対して、NaCl型立方晶を含み平面成膜とほぼ同等の硬さを有する(Ti, Al)N膜の成膜に成功した。従って、ミリメートルスケール入口寸法を有するマイクロ金型内壁面に対して従来法よりも硬さの大きい膜を被覆することが可能であると期待される。そこで本章では、これまでに得られた知見の実用性評価を目的として、マイクロ金型内壁面に対してHiPIMS法により(Ti, Al)N膜の成膜を行い、さらにこれを用いてドーム型微細部品の微細円形絞り加工試験を実施する。また、ミリメートルスケールの入口寸法を有する工具鋼鋼材の細孔内壁面に(Ti, Al)N膜を成膜し、金型内壁面に求められる特性である平坦性および機械特性を評価する。

6.2 実験方法

6.2.1 成膜方法

成膜用真空チャンバーは、中小規模の産業用途に用いられている DOMINO mini 型 PVD コーティングシステム (Sulzer Metaplas 社) を用いた。このシステムは、75 mm×450 mm の寸法を有する 2 枚の TiAl 合金ターゲット材 (組成比 Ti:Al = 33.3 : 66.7) を取り付け た 2 つの長方形カソードと回転試料台からなり、コーティング可能な最大基板寸法は 300 mm×300 mm である。基板の加熱は、チャンバー後部に設置された 2 つの輻射ヒーターによ っ て行われる。真空チャンバー内の模式図を Fig. 6.1 に示す。

dcMS 法、HiPIMS 法いずれも電力の印加には SIPP2000 型電源 (MELEC GmbH) を用 いた。ターゲット材への時間平均印加電力は、dcMS 法、HiPIMS 法いずれも 7.5 W であ る。時間平均電力密度に換算すると 22.2 W cm^{-2} である。さらに HiPIMS 法による成膜にお

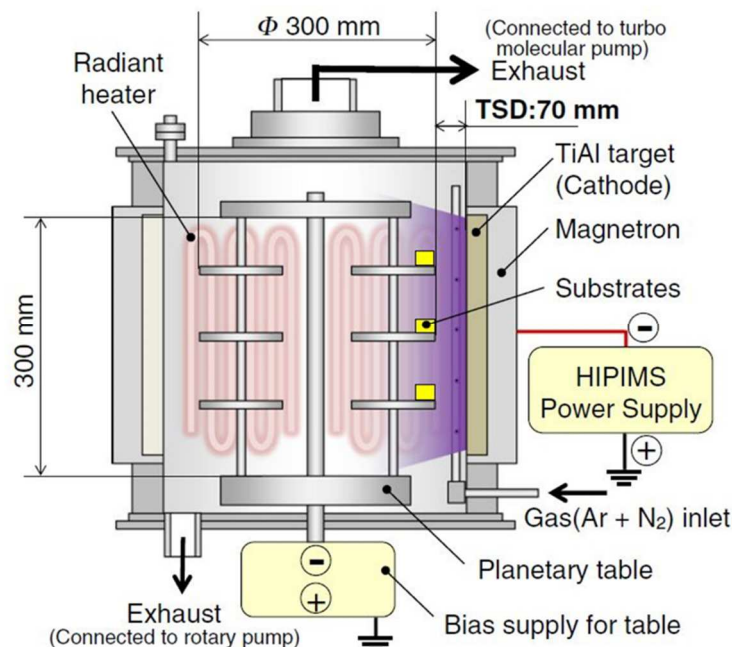


Fig. 6.1 Schematic image of internal view of the coating system.

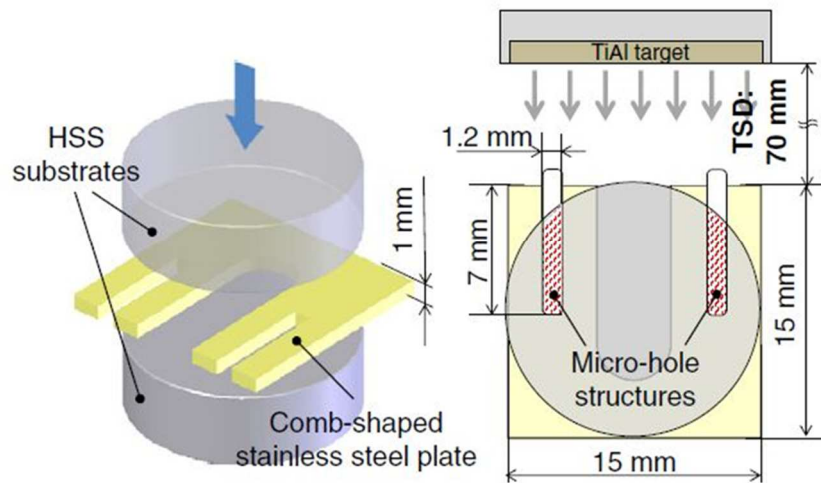


Fig. 6.2 Schematic images of the configuration of millimeter scale holes with the comb-shaped stainless steel put between the two HSS substrates from the opposite side.

いては、ターゲット電圧 750 V、パルス幅 50 μs 、および周波数 1 kHz の下でパルスを印加した。これによってピークターゲット電流は 1000 A に達し、ピークターゲット電力 750 kW を得ることができた。用いたターゲット材の面積から計算した平均ピーク電力密度は 2.2 kW cm^{-2} である。放電ガスはアルゴン (Ar) と窒素 (N_2) の混合ガスを用い、雰囲気温度 450°C の下で成膜を行った。基準圧力 4×10^{-3} Pa 未満の状態において流量 100 sccm の Ar を導入した後さらに流量 30 sccm の N_2 を導入することによって、成膜プロセス全体を通して全圧 0.5 Pa を維持するように設定した。この圧力値は、第 5 章より得られた知見を元に採用した。dcMS 法による成膜においては、Ar, N_2 とともに流量は 70 sccm に設定し、全圧 0.5 Pa を維持するよう設定した。また dcMS 法、HiPIMS 法ともに、成膜中は基材上に直流バイアス電圧 -50 V を印加した。この電圧値は、第 4 より得られた知見を元に採用した。

成膜対象のマイクロ金型は WC-Co 系合金の焼結体から成り、内壁面は内径 0.95 mm、深さ 0.65 mm（接触する部分の深さは 0.35 mm まで）の寸法を有する。平坦性評価用の試料としては、鏡面研磨された直径 15 mm、厚さ 5 mm のモリブデン系高速度工具鋼 SKH51 を基材として用いた。櫛歯形状を有するステンレス板を 2 枚の SKH51 基材で挟むことにより、 $1 \times 1.2 \text{ mm}^2$ の長方形断面かつ 7 mm の深さを有する細孔を形成した。模式図を Fig. 6. 2 に示す。細孔入口と TiAl ターゲットとの間の距離は 70 mm に設定した。機械的特性評価用の試料として、細孔入口に隣接して基材表面がターゲットと相対する向きに SKH51 基材を剥き出しに配置した。いずれの基材においても、成膜に先立ち 1 Pa の Ar 雰囲気中で、コーティングシステムに内蔵されている専用の Ti ターゲット材を用いてアーク放電を持続的に発生させ、生成した高電離 Ar^+ プラズマを -200 V のパルス電圧下で基材表面に衝突させる前処理を施した (AEGD 処理⁶⁾)。

6.2.2 薄膜の特性評価

細孔内壁面に成膜した薄膜の断面出しは集束イオンビーム法 (Focused Ion Beam : FIB) , 得られた膜断面および膜表面の観察は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) によりそれぞれ行った。両者ともに、XVision 200TB 型集束イオンビーム加工観察装置 (SII NanoTechnology 社) を用いた。膜断面の観察は垂直方向に対して 54° から行い、得られた画像から膜厚を計測・算出した。膜の化学組成比分析は上記 FIB-SEM 装置に組み込まれた Genesis APEX2 型エネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy : SEM-EDX, EDAX 社) により行った。膜の表面形態および粗さ測定は Dimension Icon®型原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, : AFM, Veeco 社) を用いて行った。膜の硬さ測定は、マイクロ・ビッカース硬さ試験機を用いて定格負荷 0.49 N にて行った。

薄膜の密着性および耐摩耗性の評価は、細孔入口に隣接して SKH51 基板表面がターゲットと相対する向きに配置し成膜した試料を用いた。スクラッチ試験は、MPI-0109 型マクロ

スクラッチ試験機 (Nanovea 社) を用いた。半径 200 μm の球状圧子を用いて長さ 5 mm を 5 mm/min の速度でスクラッチした。初期荷重 0.03 N, 最終荷重 100 N に設定し, 0.5 mm ごとに 100 N/min で荷重を増加させた。膜の最初の剥離が起こる法線荷重を臨界荷重 L_c として膜の密着強度を評価した。トライボロジー試験は, ボールオンディスク型試験機 (CSM Instruments 社) を用いて実施した。定格法線荷重は, 初期ヘルツ平均接触圧力が約 300 MPa に相当する 0.5 N に設定した。この接触圧力は, 板金成形加工一般的に用いられるものと同等である⁷⁾。相手材は直径 6 mm の JIS : SUJ2 鋼球を用い, 大気中かつ室温の環境条件の下線速 50 mm/s にて 1 万周試験を行った。摩耗痕の観察は, 光学顕微鏡および LEXT OLS3000 型共焦点レーザー走査型顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscope : CLSM, オリンパス社) を用いた。CLSM から得られた摩耗痕深さプロファイルから, 膜の滑り摩耗係数を算出した。摩耗速度は, 摩耗痕断面の表面形状から求めた摩耗体積から算出した⁸⁾。

6.2.3 マイクロ円形絞り加工試験

ドーム状のマイクロボタン部品を製造するために, Fig. 6.3 に示すようなマイクロ円形絞り加工法を考案した。被加工材として厚さ 50 μm のステンレス極薄箔を用いた。実験精度を向上させるため抜き絞り加工法を用いた⁹⁾。マイクロ金型の外観およびダイとパンチの代表寸法を Fig. 6.4 に示す。これらマイクロ金型は WC-Co 系合金の焼結体で作製されている。微細円形絞り加工試験は小型精密プレス機 (微細光学研究所社) を用いて, 潤滑材を使用せず室温下にて実施した。絞りパンチの速度は 0.1 mm/s で, 再現性を高めるためにブランクホルダーに力は印加していない。dcMS 法, HiPIMS 法それぞれを用いて成膜したマイクロ金型の摩擦抵抗を比較するため, マイクロ絞りパンチの直下に配置した TC-SR 5kN 型小型圧縮型ロードセル (ティアック社) を用いてパンチ荷重を測定した。さらに, VHX-1000 型デジタルマイクロスコープ (キーエンス社) を用いて金型の表面状態を観察した。

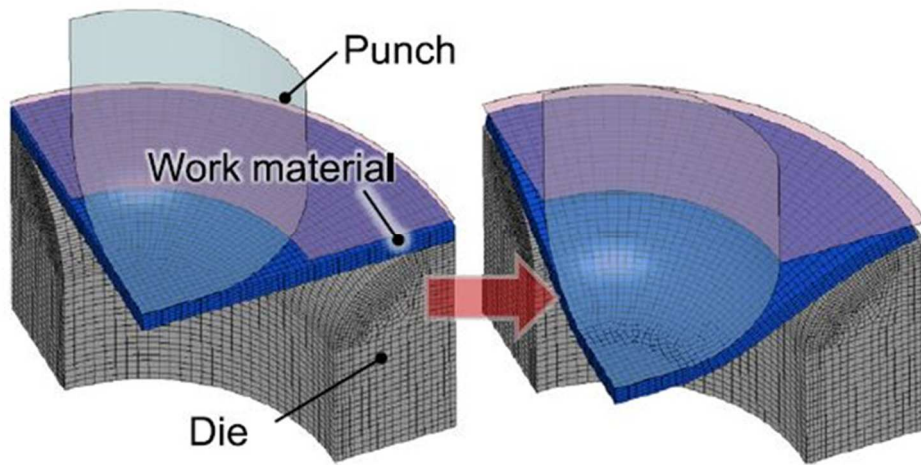


Fig. 6.3 Schematic image of the micro-deep drawing process.

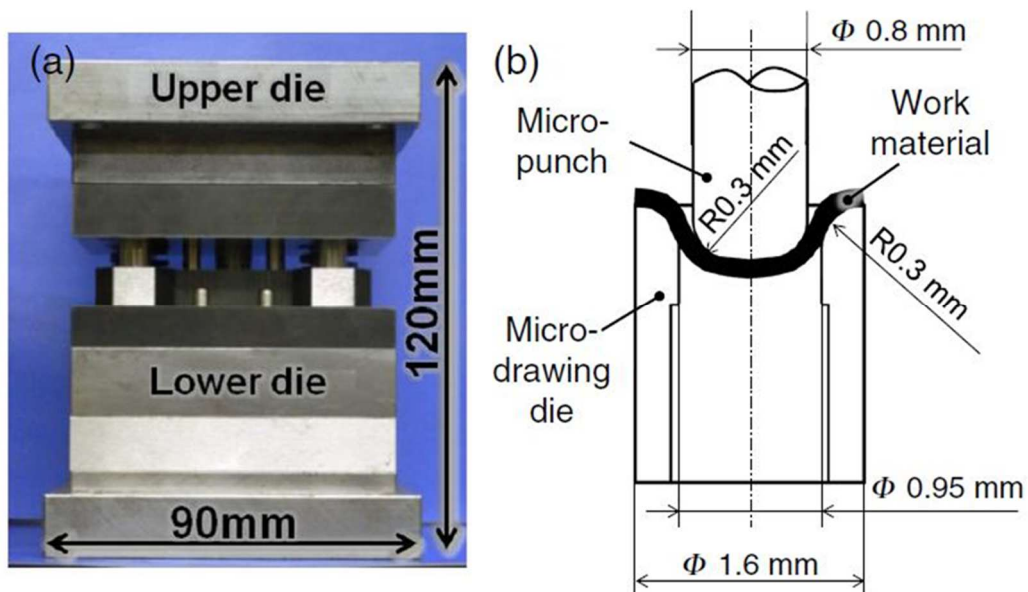


Fig. 6.4 Micro-deep drawing die assembly: (a) appearance of die assembly, (b) dimension of die and punch.

6.3 結果と考察

マイクロ金型への適用に先立って、HiPIMS法を用いてイオン化粒子と中性粒子をともに含むスパッタ粒子束により細孔内壁面に成膜された(Ti, Al)N膜と、dcMS法を用いて中性粒子のみにより成膜された膜との比較を行った。膜のマイクロ構造を6.3.1節に、機械特性を6.3.2節にそれぞれ示す。

6.3.1 膜断面構造、表面形態および化学組成比

細孔入口からの深さ1 mmおよび2 mmに成膜された(Ti, Al)N膜の断面SEM像をFig. 6.5に示す。Fig. 6.5(a)は、基材表面のFIB断面出しおよびSEM観察を実施した箇所を示している。Fig. 6.5(c)および(e)はHiPIMS法、(b)および(d)はdcMS法にてそれぞれ成膜した結果である。HiPIMS法とdcMS法とを比較すると、dcMS法で成膜した膜は多数の隙間が認められるのに対して、HiPIMS法による膜は隙間が認められず緻密であることが分かる。dcMS法による膜断面の隙間は、基材表面の垂直方向に対して細孔入口方向に配向しており、深さ1 mmよりも2 mmの方が隙間の数は多く見える。ターゲット材の表面に対して基板を並行に配置しない状態すなわち基板を傾けた状態で成膜を行うと、シャドウイング効果によって膜内部に隙間を有する柱状構造が形成されることは知られており^{10,11)}、細孔内壁面においてもdcMS法によって得られた膜は柱状構造に類似した構造を有すると考えられる。またdcMS法にて得られた膜の断面は、高エネルギー粒子の影響を含まない場合の基板傾斜角70°におけるTa膜のシミュレーション結果と良く一致しており¹²⁾、本結果においてdcMS法によって細孔内壁面に成膜されたスパッタ粒子の運動エネルギーは比較的小さいことを示唆している。一方、HiPIMS法にて成膜した細孔内壁面膜は、dcMS法にて得られた膜とは異なり深さ1 mm, 2 mmともに隙間を有さない緻密な膜断面構造が観察された。深さ2 mmにおいては、明瞭な隙間は観察されないがわずかながら認められる筋状の微細構造は細孔入口面に配向しているように見える。幅10 mmを有するトレンチ構造の内壁面にHiPIMS法を用いて成膜したTa膜は、内壁面に対して垂直方向に緻密な柱状構造を形

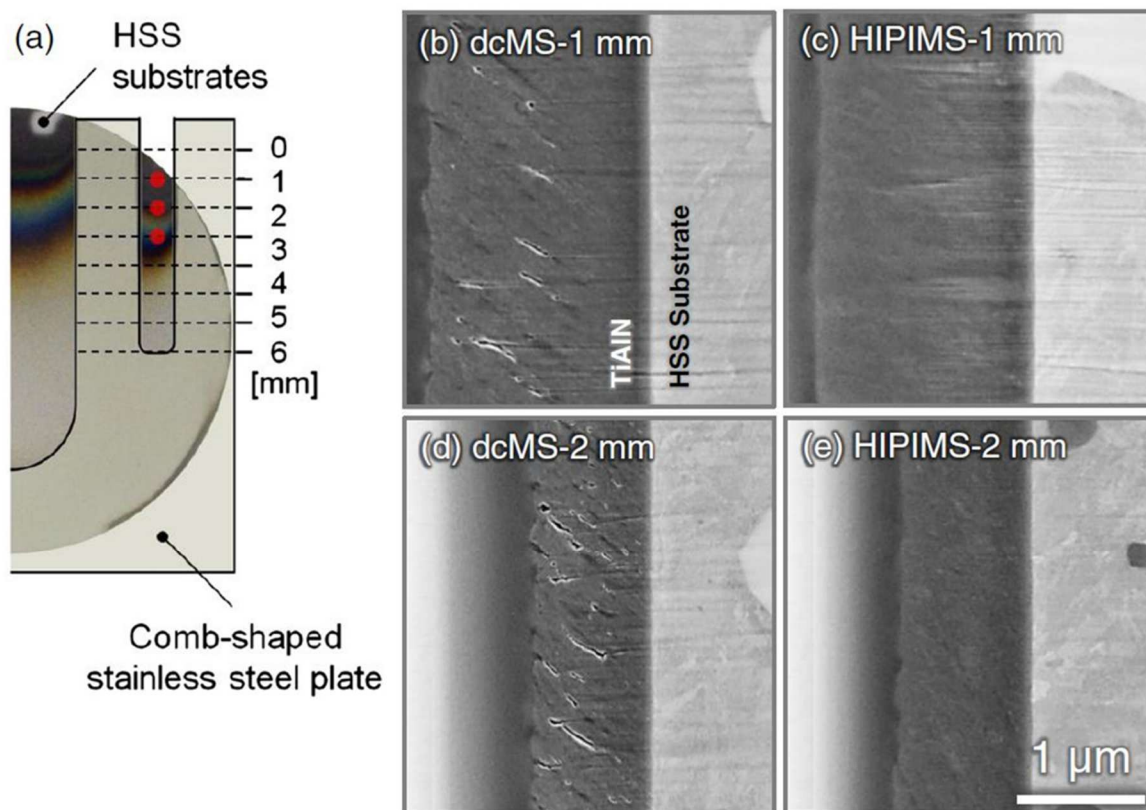


Fig. 6.5 (a) Schematic image of the observed positions indicated red dots and as-deposited HSS substrate, and cross-sectional SEM images of (Ti, Al)N films on the inner-wall surface (b) by dcMS at the hole depth of 1 mm, (c) by HiPIMS at 1 mm, (c) by dcMS at 2 mm, and (d) by HiPIMS at 2 mm.

成することが報告されている¹³⁾のに対して、本結果では内壁面に対して垂直方向の膜成長を示す断面構造は認められない。トレンチ内壁面に対して垂直方向への膜成長は、プラズマシースが基材表面に沿って形成されていること、イオン化スパッタ粒子はシースに対して垂直方向に運動すること、および基材にバイアス電圧を印可することによってプラズマ中でイオン化した金属スパッタ粒子の流束が制御可能であることを利用している。本研究においては、プラズマシースの厚みが細孔入口寸法よりも大きいため、HiPIMS法において基材に-50Vのバイアス電圧を印加しているにもかかわらず内壁面に対して垂直方向に膜成長を示

す断面構造は認められなかったと推察される。プラズマ中におけるスパッタ粒子の運動エネルギーは dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が大きいために、HiPIMS 法の方が基材に到達したスパッタ粒子の表面拡散はより顕著となり緻密な膜が得られたと考えられる。高い運動エネルギーを有するスパッタ粒子は、ミリメートルないしサブミリメートル領域の微小孔内壁面に対する成膜においても膜の緻密化に寄与すると考えられる。

dcMS 法によって得られた内壁面膜の断面 SEM 像 (Fig. 6.5 (b), (d)) より算出した成膜速度は、深さ 1 mm において $1.77 \mu\text{m}/\text{h}$ 、深さ 2mm において $0.93\mu\text{m}/\text{h}$ である。これに対して HiPIMS 法による断面 SEM 像 (Fig. 6.5 (c), (e)) より算出した成膜速度は、深さ 1 mm において $1.47 \mu\text{m}/\text{h}$ 、深さ 2 mm において $0.91 \mu\text{m}/\text{h}$ であり、いずれの深さにおいても dcMS 法にて得られた膜の厚みより小さい。深さ 1 mm における成膜速度に対して深さ 2 mm での成膜速度は、それぞれ dcMS 法では 52 %、HiPIMS 法では 62 % であり、HiPIMS 法による方が大きい。このことは、HiPIMS 法の方が成膜速度そのものは小さいものの、得られた細孔内壁面膜の厚みはより均一であることを意味する。dcMS 法と比べて HiPIMS 法の方が高い運動エネルギーを有するスパッタ粒子の存在割合が大きいので¹⁴⁾、HiPIMS 法の方が細孔のより深い内壁面に到達する粒子の割合は大きくなり、その結果深くなるにつれて生じる成膜速度の減少は HiPIMS 法の方が小さくなったと考えられる。以上より、HiPIMS 法を用いることによって細孔内壁面に対して膜厚の均一性が高く密度は大きい膜を施すことに成功したと言える。

細孔内壁面に成膜した深さ 2 mm における (Ti, Al)N 膜の表面 SEM 像を Fig. 6.6 に示す。dcMS 法による膜の表面は 0.1 ないし $0.4 \mu\text{m}$ の幅を有するグレイン状突起が多数認められるのに対し、HiPIMS 法による膜の表面は短軸幅が $0.2 \mu\text{m}$ の比較的滑らかで細長い突起が観察される。これら細長い突起の長軸方向はいずれも細孔内壁面に平行である。dcMS 法よりも HiPIMS 法の方がスパッタ粒子の運動エネルギーは大きいために、HiPIMS 法においては内壁面に到達した粒子はその場に留まらず飛来方向と平行に表面拡散することによって細長い凹凸形態が生じたと考えられる。AFM による内壁面 (Ti, Al)N 膜の表面粗さ測定結

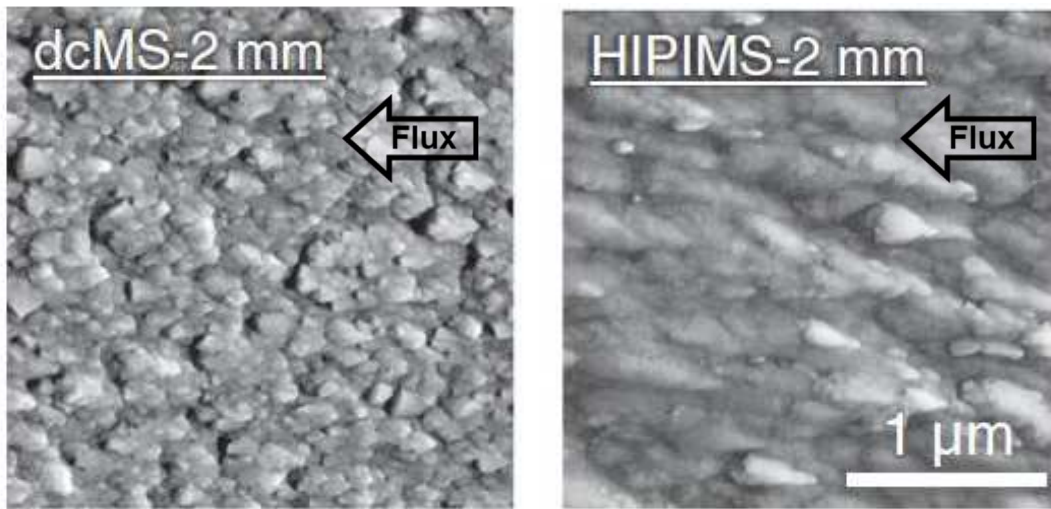


Fig. 6.6 Plan-view SEM images at the hole depth of 2 mm on inner-wall surface.

果を Fig. 6.7 に示す。二乗平均平方根粗さ R_{rms} ，最大粗さ R_{max} いずれも，同一深さで比較すると常に HiPIMS 法による膜表面の方が値は小さい。また R_{rms} ， R_{max} いずれも，成膜方法に関係なく内壁面の深さが深くなるにつれて値は小さくなる傾向が認められる。 R_{rms} を見ると，深くなるにつれて HiPIMS 法と dcMS 法との値の差は小さくなっている。HiPIMS 法によって得られた膜の表面の方が平滑になる理由は，プラズマ中で生成した高い運動エネルギーを有するスパッタ粒子の寄与によることが報告されており¹⁵⁾，本結果が得られた理由はこれと同じであると考える。内壁面の深さが深くなるにつれて dcMS 法，HiPIMS 法ともに得られた膜の表面粗さが減少した理由は，深くなるほど成膜速度は小さくなるすなわち堆積量は小さくなり，その結果堆積量のばらつきは浅い位置と比べて相対的に小さくなったためと推察される。以上より，HiPIMS 法を用いることによって細孔内壁面に従来よりも平坦性の高い膜を施すことに成功したと言える。

内壁面に成膜した (Ti, Al)N 膜の，深さ 1 mm および 2 mm における化学組成比を

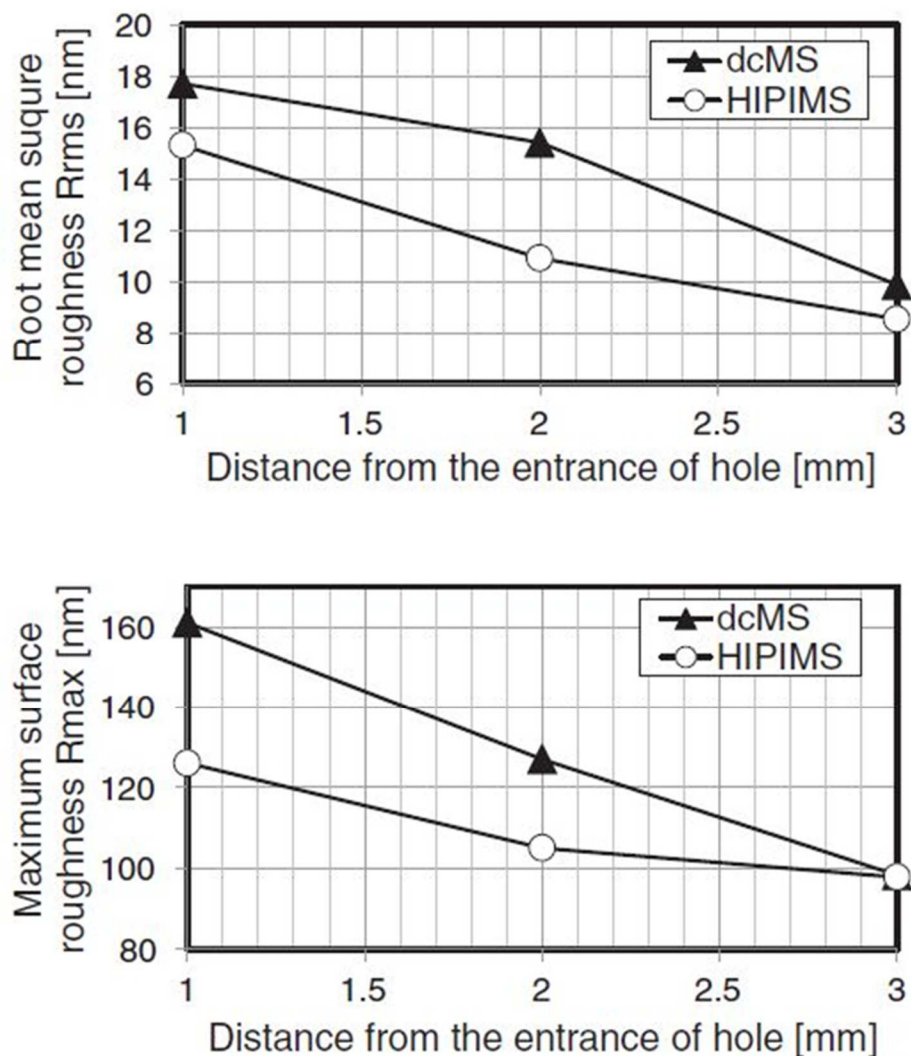


Fig. 6.7 Root mean square roughness and maximum surface roughness on inner-wall surface as a function of the hole depth by AFM measurement.

Table 6.1 に示す. 同一深さで比較すると, dcMS 法および HiPIMS 法により成膜された内壁面 (Ti, Al)N 膜の化学組成比は互いに等しいことが分かった. 膜に含まれる窒素含有率は深さによらず同一の値 43 at% であるのに対して, 深さが大きくなるにつれて Al 含有比はわずかに増大し, 同時に Ti 含有比はわずかに減少する傾向が認められた. SEM-EDX 法に

Table 6.1 Chemical composition of the (Ti, Al)N films deposited by dcMS and HiPIMS at hole depth of 1 and 2 mm on inner-wall surface.

Element	Atomic composition [at.%]			
	dcMS		HiPIMS	
	1 mm depth	2 mm depth	1 mm depth	2 mm depth
N	43	43	43	43
Al	40	41	40	41
Ti	17	16	17	16

よる元素組成比の定量分析では、一般的に 1 at%程度の誤差を有すると言われているが^{16,17)}、本結果は前章の結果と同様の傾向を示している。(Ti, Al)N の結晶は、立方晶岩塩構造あるいは六方晶ウルツ鉱型構造を形成し、Ti と Al の含有比によって異なる結晶構造を形成することが知られている¹⁸⁻²⁰⁾。本結果においては、dcMS 法、HiPIMS 法いずれも、得られた (Ti, Al)N 膜の金属成分中における Al の存在比 $Al/(Ti + Al)$ は 0.7 よりも大きいことから、いずれの内壁面膜も結晶化している領域はウルツ鉱型構造を形成していると推察される²¹⁾。

6.3.2 機械特性

細孔内壁面に成膜した (Ti, Al)N 膜に対してマイクロ・ビッカース硬さ試験を実施した。結果を **Fig. 6.8** に示す。dcMS 法、HiPIMS 法ともに深さが大きくなるにつれて膜の硬さは小さくなる傾向が認められる。またいずれの深さにおいても、dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が膜の硬さは大きく、深さが小さくなるほど両者の硬さの差は大きい。特に、深さ 1 mm における硬さは、dcMS 膜が 1565 Hv であるのに対して、HiPIMS 膜は 2288 Hv を示している。膜断面像 (**Fig. 6.5**) が示すように、HiPIMS 法によって得られた内壁膜の方が

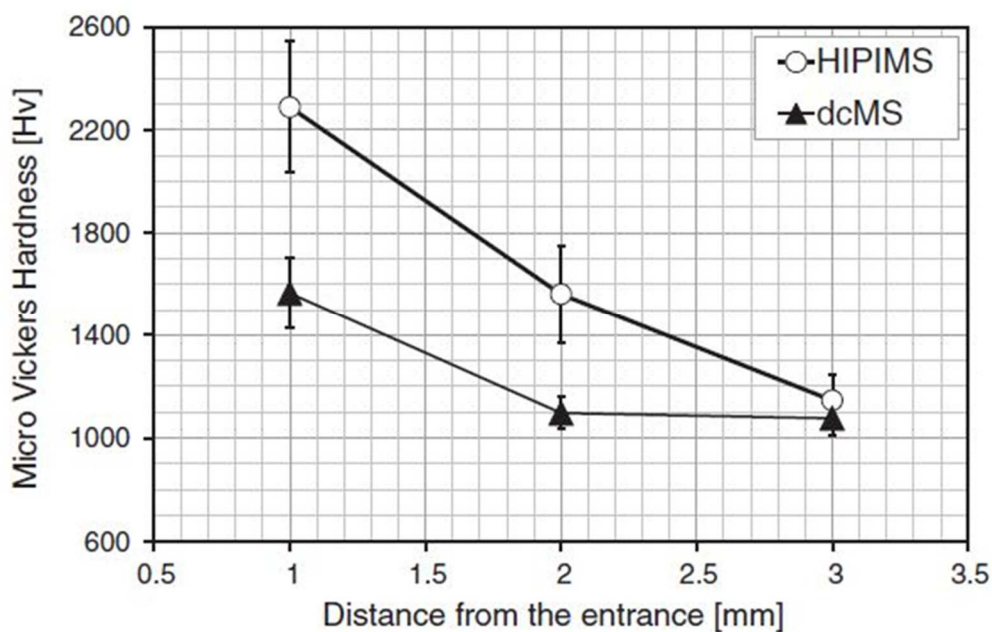


Fig. 6.8 Micro-Vickers hardness on inner-wall surface by HiPIMS and dcMS deposition.

dcMS法によるそれよりも隙間の数が少ないすなわち緻密であるために、HiPIMS法による膜の方が硬さは大きくなったと考えられる。また、膜厚が小さくなるにつれて、硬さ試験によって得られる値は基材として用いたハイス鋼の硬さ（830 Hv）の影響をより大きく受けるために、内壁面の深さが大きくなるほど硬さは小さくなる傾向を示したと考えられる。同様の理由で、深さが大きくなるにつれてdcMS法とHiPIMS法との硬さの差が小さくなる傾向を示したと考えられる。以上より、HiPIMS法を用いることによって細孔内壁面に従来よりも硬さの大きい（Ti, Al）N膜を施すことに成功したと言える。

基材表面に成膜した（Ti, Al）N膜の密着性をスクラッチ試験法により評価した。得られたスクラッチ痕の光学顕微鏡像を**Fig. 6.9**に示す。図中の矢印は、膜の剥離が生じた箇所を示す。両者の剥離形状は大きく異なっている様子が観察される。dcMS法による膜の試験結果を見ると（**Fig. 6.9**（a）），剥離した領域において殻状の破碎破片が認められる。これは、基板に対する膜の密着性は比較的低いことを示している。他方、HiPIMS法による膜の

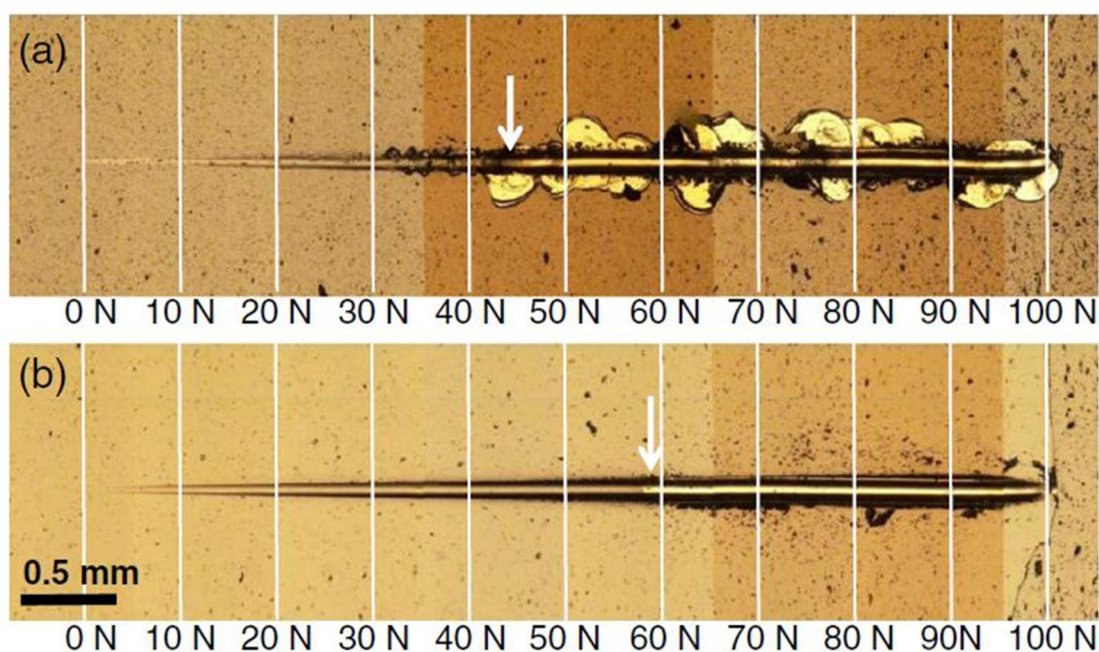


Fig. 6.9 Optical images of scratch tracks for the (Ti, Al)N films deposited by (a) dcMS and (b) HiPIMS. Critical load L_c was 44 N for dcMS and 60 N for HiPIMS, respectively.

試験結果を見ると (**Fig. 6.9 (b)**) , 剥離した領域においても延性切込みであることが観察される。これは、基板に対する膜の密着性は比較的高いことを示している。また、図中の左から右方向に 0 N から 100 N までの法線荷重を印可した結果、HiPIMS 法によって得られた (Ti, Al)N 膜において臨界荷重値 L_c は 60 N だったのに対して、dcMS 法では L_c は 44 N であり、dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が臨界荷重値は大きいことがわかる。高速運動するイオンの基板照射は膜の密着性向上に有効であることが知られている²²⁾。dcMS 法とは異なり HiPIMS 法においてはプラズマ中で高いエネルギーを有するイオン化スパッタ粒子が生成することから¹⁴⁾、基板に到達したスパッタ粒子は表面拡散によって基板との境界面において緻密な膜を形成し、その結果密着性が向上したと推定される²³⁾。HiPIMS 法による成膜におい

て基板にイオン注入されることによる密着性向上が報告されているが²⁴⁾、本研究ではイオン注入が生じているかどうかは明らかでない。

(Ti, Al)N 膜の摩耗特性を評価するために実施したボールオンディスク試験の結果を **Fig. 6.10** に示す。dcMS 法、HiPIMS 法それぞれを用いて得られた膜の摩耗痕について、共焦点レーザー顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM) 像および摩耗深さの線分析結果を示している。dcMS 法による (Ti, Al)N 膜と比べて HiPIMS 法によるその方が、摩耗痕および摩耗痕上に存在する摩耗粉の数は多く、摩耗深さは深い傾向が認められる。摩耗率は、dcMS 法による膜では $1.63 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 、HiPIMS 法による膜では $5.74 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ であり、HiPIMS 法の方が小さい。dcMS 法による結果を見ると (**Fig. 6.10 (a)**)、摩耗痕の端部に摩耗粉の凝集が認められる。ボール試験片との摩擦で発生した摩耗粉は、摺動時の温度上昇によってボール試験片の構成物質由来である酸化鉄を含む可能性が高い。また、(Ti, Al)N 膜の摩擦摩耗試験による TiO_2 や Al_2O_3 など酸化物からなる摩耗粉の生成が報告されている⁸⁾。これら硬さの大きい酸化物粒子が摩擦界面に生じることによって三元アブレシブ摩耗が生じ、dcMS 法によって得られた膜の摩耗は促進されたと推定される。これに対して HiPIMS 法によって得られた膜は、dcMS 法による膜と比べて隙間が少なく硬さは大きいため酸化鉄粒子による摩耗が進展せず、それによって膜由来の硬質粒子の発生は抑制されたために三元アブレシブ摩耗は抑制されたと推定される。以上の結果から、HiPIMS 法によって得られた (Ti, Al)N 膜の基材に対する密着性および耐摩耗性は、従来法である dcMS 法によって得られた膜と比べて優れていることが分かった。

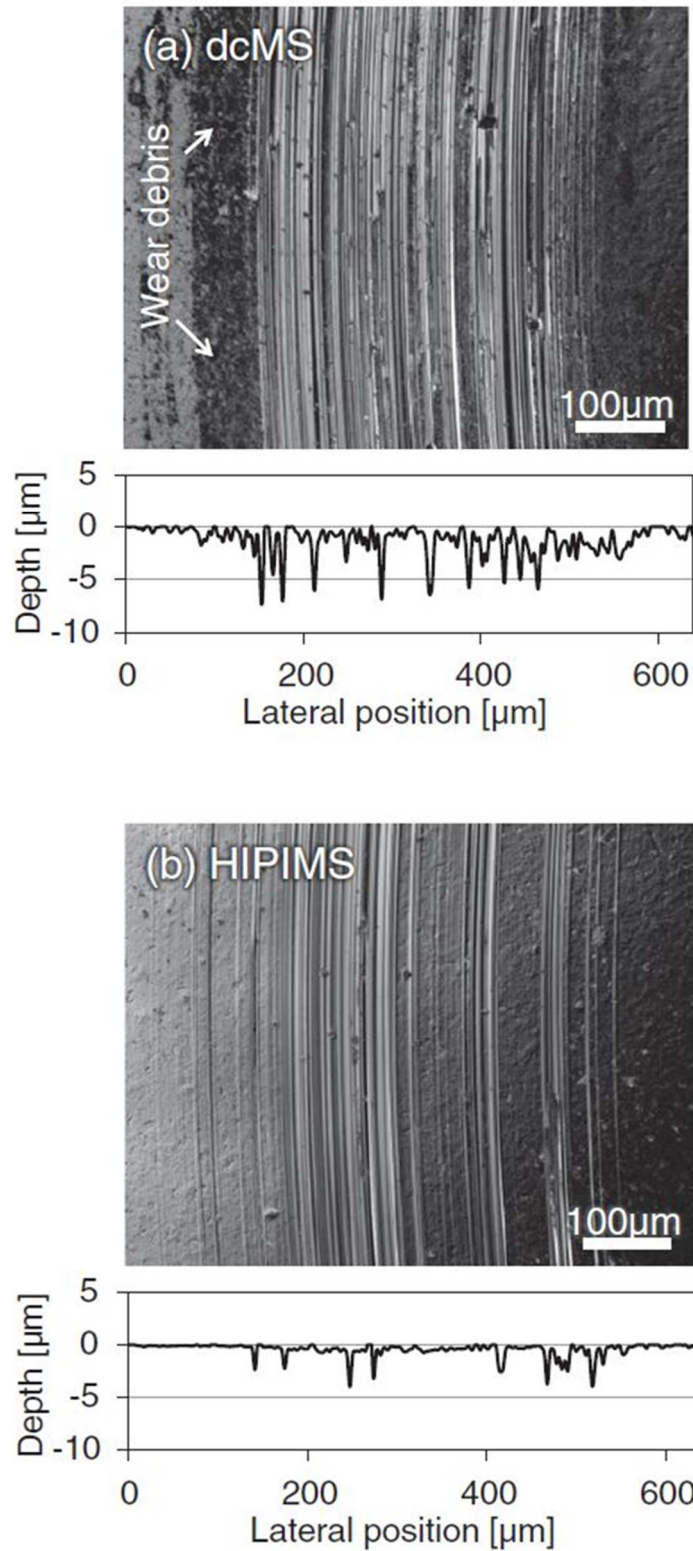


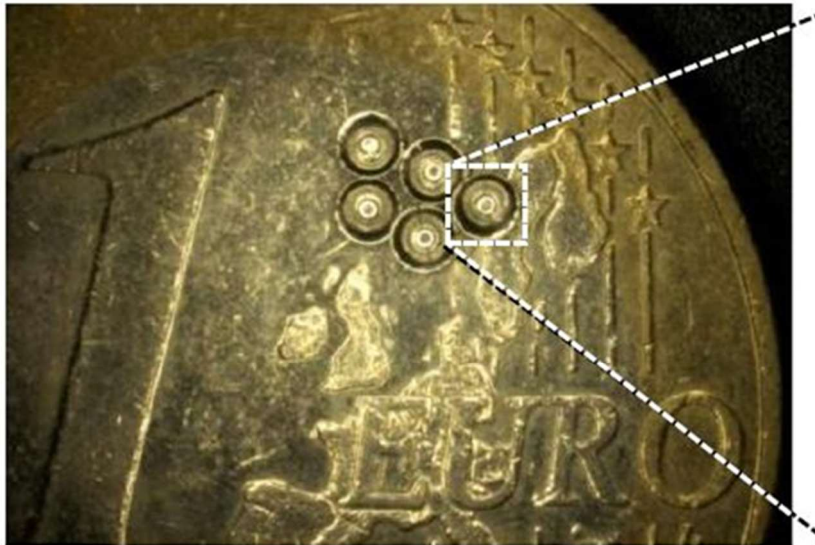
Fig. 6.10 CLSM images and its surface profiles of wear track for the (Ti, Al)N films deposited by (a) dcMS and by (b) HiPIMS. Wear rate K_{wear} was $1.63 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ and $5.74 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ for dcMS and HiPIMS, respectively.

6.3.3 マイクロ絞り加工

ステンレス箔を用いてドーム形状を有するマイクロボタン用途部品を作製した。その観察像を **Fig. 6.1 1** に示す。ここに示した三次元形状を有する微小部品は、高精度な打抜き・絞り加工技術として知られているマイクロ深絞り加工技術の開発によって得ることができた。(Ti, Al)N 膜を被覆した雌型を用いて、**Fig. 6.1 1** に示した部品を得るため絞り加工を行った際に得られた荷重変位曲線を **Fig. 6.1 2** に示す。dcMS 法によって被覆された金型よりも HiPIMS 法による表面被覆金型の方が加工時の荷重は小さいことが分かる。荷重が大きくなるほど、加工するために必要な力に占める摩擦力の割合は高いといえることから、HiPIMS 法を用いた被覆金型の方が加工時の摩擦は小さかったと考えられる。パンチ荷重に含まれる摩擦力は、主に加工時において金型のコーナー端部と被加工材との間に生じる摩擦に由来すると考えられる。さらに HiPIMS 法による金型の方が、dcMS 法によるそれよりも加工時におけるそれぞれの測定値のばらつきは小さい。

絞り加工前と 10 回実施した後それぞれについて、(Ti, Al)N 膜で被覆された雌型内壁面の光学顕微鏡像を **Fig. 6.1 3** に示す。観察方向は雌型入口面に対して 45° である。矢印で示す雌型内壁面を見ると、dcMS 法による被覆金型では、加工前は滑らかだが加工後はスクラッチ痕や凝着物と思われる粒状物が多数観察されるのに対して、HiPIMS 法による被覆金型では、加工後においてもスクラッチ痕や凝着物は認められない。本結果は、ボールオンディスク試験の結果 (**Fig. 6.1 0**) と同様の傾向を示しており、いずれの結果も HiPIMS 法によって得られる (Ti, Al)N 膜の方が耐摩耗性に優れていると言える。dcMS 法と HiPIMS 法との間で荷重変位曲線 (**Fig. 6.1 2**) に差異が生じた理由は、(Ti, Al)N 被覆金型と被加工材との接触面積の差異に起因すると推定される。また dcMS 法を用いた被覆金型による荷重変位曲線において、各測定値のばらつきが大きかった理由としては、dcMS 法被覆金型による加工の際に、特に被加工材と金型との接触面から発生した摩耗粉が不規則に付着と脱離を繰り返したためと考えられる²⁵⁾。被覆金型表面の凹凸が大きくなるにつれて、凹凸部分が被加工材を削ることによって生じる摩耗粉の発生量は顕著になり、その結果凝着物の発生量

(a)



(b)

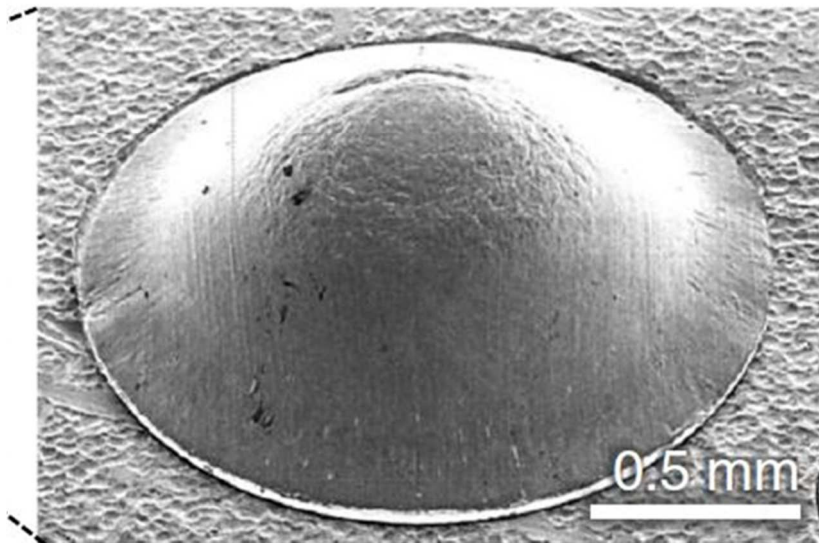


Fig. 6.11 The produced dome-shaped micro-parts on 1 Euro coin observed by (a) optical microscopy, and (b) SEM.

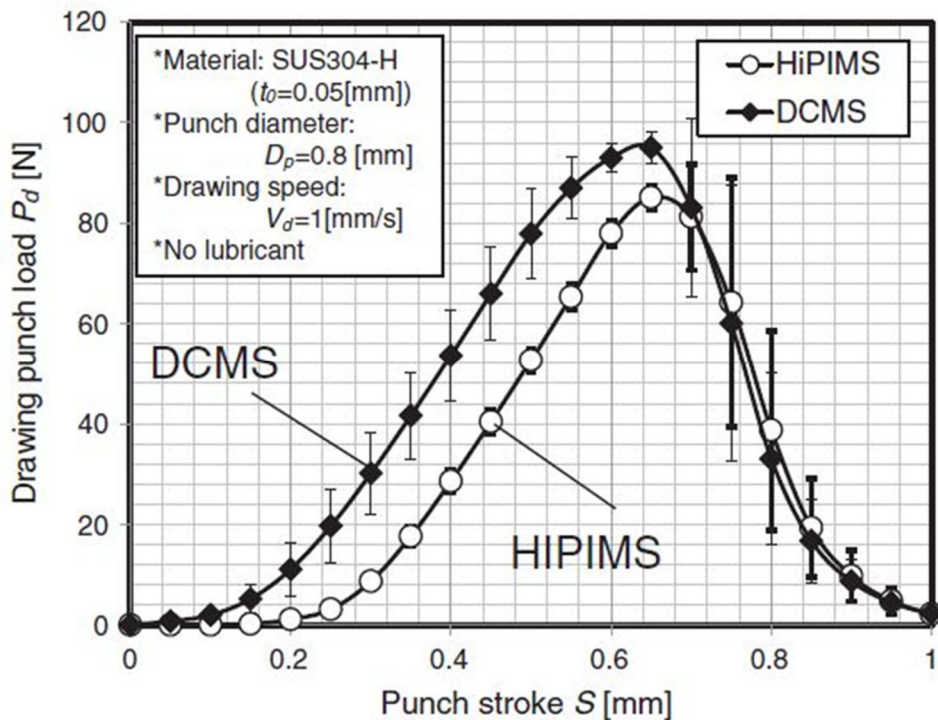


Fig. 6.1.2 Punch load-stroke curves during micro-deep drawing process using the (Ti, Al)N film-deposited micro-dies.

は増大すると考えられる。被加工材および金型被覆膜に由来する摩耗粉がひとたび金型表面に凝着すると、そこを起点として成形加工の繰り返しによりさらに凝着量は増加し、結果としてトライボロジー特性が低下すると考えられる。成形加工中に金型のコーナー端部に加わる面圧は、マイクロ金型の他の部分よりも相対的に大きい。よってコーナー端部の耐摩耗性を向上させることは、微細加工技術の進展において重要な役割を果たすと考えられる。

以上の結果から、HiPIMS法によって得られた (Ti, Al)N 膜は、被覆膜として金型内壁面に被覆した場合においても、従来法による被覆金型と比べて優れた成形加工特性が示された。HiPIMS法を用いた表面被覆金型の微細成形加工への適用とその優位性を実証することに成功した。

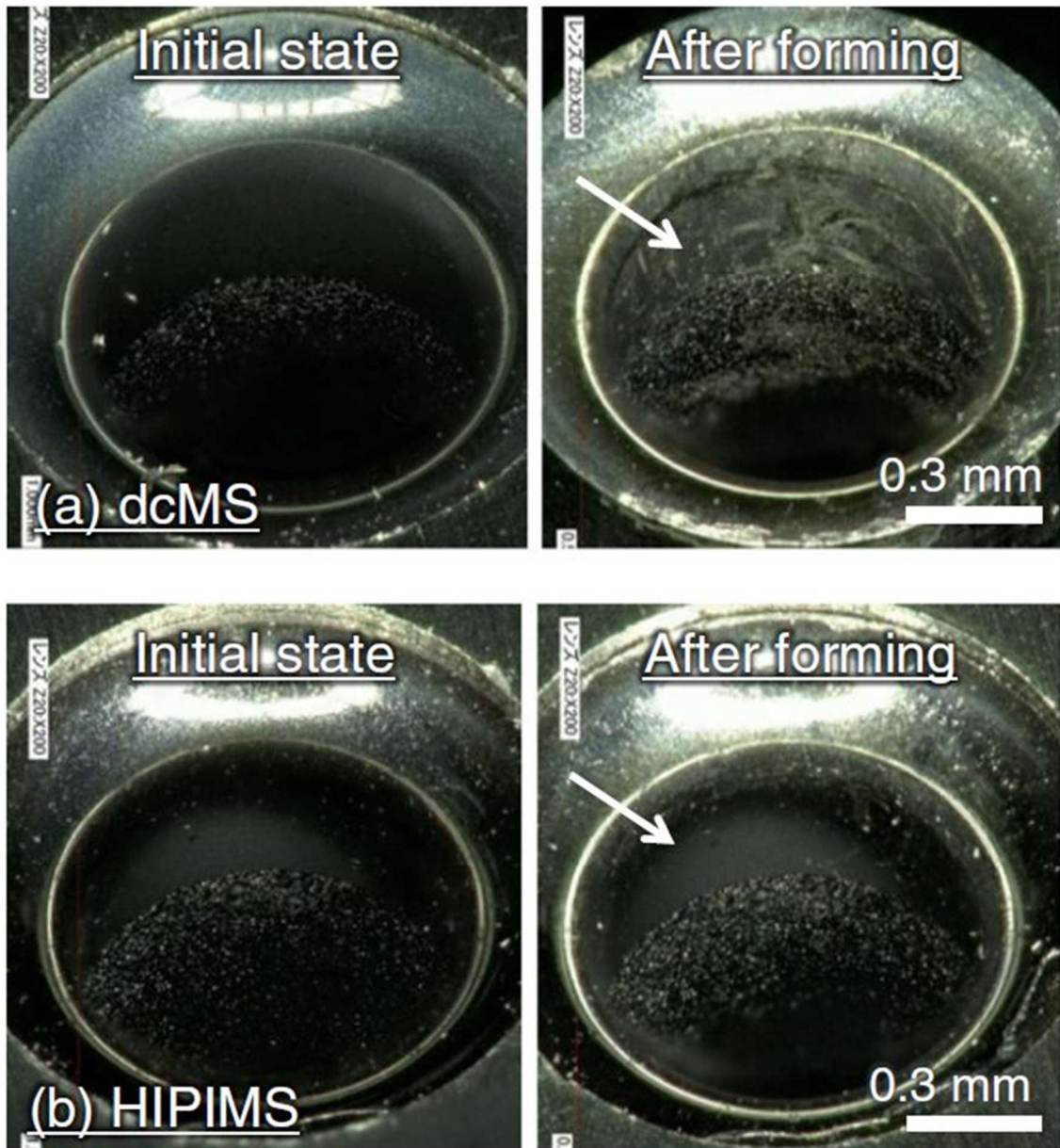


Fig. 6.13 Optical microscopic images of inner-wall surface of the (Ti, Al)N film-deposited micro-dies before and after 10 shot forming.

6.4 まとめ

本章では、ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内壁面に成膜した (Ti, Al)N 薄膜の表面マイクロ構造および機械的性質について調査した。さらに、HiPIMS 法をマイクロ成形金型の表面被覆処理に適用し、従来法である dcMS 法による表面被覆と比較検討を行なった。微細加工における工具の寿命向上においては、マイクロ金型内壁面にコーティングした薄膜の機械的性質が重要となる。その結果、以下のことが明らかとなった。

- HiPIMS 法を用いて、 1×1.2 mm の入口寸法を有する細孔の内壁面に (Ti, Al)N 膜を成膜した結果、表面最大高さ R_{\max} は 126 nm、マイクロ・ビッカース硬さは 2228 Hv を示した。また膜内部に隙間は認められず、緻密な膜が形成されていた。これに対して、dcMS 法を用いて得られた (Ti, Al)N 膜は、 R_{\max} は 161 nm、硬さは 1565 Hv を示し、膜内部には多数の隙間が認められた。dcMS 法よりも HiPIMS 法の方が平坦度は高く、硬さは大きく、緻密な膜が得られた。
- さらにスクラッチ試験およびボールオンディスク試験を実施した結果、HiPIMS 法によって得られた (Ti, Al)N 膜の臨界荷重値 L_c および摩耗率 K_{wear} はそれぞれ 60 N および 5.74×10^{-14} m³/Nm を示した。これに対して、dcMS 法によって得られた (Ti, Al)N 膜では L_c および K_{wear} はそれぞれ 44 N および 1.63×10^{-13} m³/Nm を示した。dcMS 法と比べて HiPIMS 法の方が基材に対する膜の密着率は高く、耐摩耗性は高いことが確認された。
- HiPIMS 法を用いてマイクロ成形金型の内壁面に (Ti, Al)N 膜を施し、円形マイクロ絞り加工を行うことで実証性および有効性を評価した。その結果、dcMS 法により得られた被覆金型よりも HiPIMS 法による被覆金型の方が成形加工に要する荷重は小さくなることが分かった。これは、HiPIMS 法被覆金型の方が下降中の摩擦力は小さいことを示している。また成形加工を 10 回実施した後に金型内壁面を観察したところ、HiPIMS 法による

被覆膜の表面にはスクラッチ痕や摩耗粉が認められなかった。マイクロ金型内壁面に被覆された (Ti, Al)N 膜の平坦性が向上し硬さがより硬くなることによって、ステンレス鋼の箔材をマイクロ成形加工する際の凝着は防止されること、金型内壁面の耐摩耗性は改善されることが分かった。

- ・ 従来法による被覆膜と比べて硬さは大きく、平坦性は高く緻密であり、密着性は高く耐摩耗性に優れた膜が得られたことから、前章までに見出した各成膜パラメータの値は実用材料への適用に有効であることが分かった。
- ・ HiPIMS 法を用いて、イオン化粒子と中性粒子をともに含む粒子束により被覆膜を用いた耐摩耗性の付与が可能となった。本章までに得られた知見は、他の多元系窒化硬質膜に対しても適用可能であることから、マイクロ金型の設計・製造に際して、金型本体の材質だけでなく被覆膜の材質が選択肢として考慮可能となった。
- ・ 本研究で得られた (Ti, Al)N 膜被覆金型を微細加工金型として実用化するためには、10 万回の成形加工に耐える被覆膜であることが必要であると言われており、今後の課題である。

参考文献

- 1) Y. Saotome : J. Mater. Sci. Eng. **39**, 141 (2002).
- 2) M. Geiger, M. Kleiner, R. Eckstein, N. Tiesler, and U. Engel : CIRP Ann. **50**, 445 (2001),
doi:10.1016/S0007-8506(07)62991-6.
- 3) F. Vollertsen, D. Biermann, H. N. Hansen, I. S. Jawahir, and K. Kuzman : CIRP Ann. **58**,
566 (2009), doi:10.1016/J.CIRP.2009.09.002.
- 4) M. Yang, ed. : "Proc. 1st ICNFT" (2005).
- 5) K. D. Bouzakis, N. Michailidis, G. Skordaris, E. Bouzakis, D. Biermann, and R. M'Saoubi :
CIRP Ann. **61**, 703 (2012), doi:10.1016/J.CIRP.2012.05.006.
- 6) J. Vetter, W. Burgmer, and A. J. Perry : Surf. Coatings Technol. **59**, 152 (1993),
doi:10.1016/0257-8972(93)90074-X.
- 7) 日本塑性加工学会 編 : "プロセス・トライボロジー - 塑性加工の摩擦・潤滑・摩耗のす
べて -" (コロナ社, 1993).
- 8) G. Kamath, A. P. Ehiasarian, Y. Purandare, and P. Hovsepian : Surf. Coatings Technol.
205, 2823 (2011), doi:10.1016/j.surfcoat.2010.10.049.
- 9) K. Manabe, T. Shimizu, H. Koyama, M. Yang, and K. Ito : J. Mater. Process. Technol. **204**,
89 (2008), doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2007.10.081.
- 10) M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett : "Glancing Angle Deposition of Thin
Films : Engineering the Nanoscale." (Wiley, 2014).
- 11) L. Abelmann and C. Lodder : Thin Solid Films **305**, 1 (1997), doi:10.1016/S0040-
6090(97)00095-3.
- 12) J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L.
O'Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, and M. Djafari Rouhani : J. Appl. Phys. **94**,
263 (2003), doi:10.1063/1.1579112.

- 13) J. Alami, P. O. Å. Persson, D. Music, J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, and U. Helmersson : *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **23**, 278 (2005),
doi:10.1116/1.1861049.
- 14) J. Bohlmark, M. Lattemann, J. T. Gudmundsson, A. P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, and U. Helmersson : *Thin Solid Films* **515**, 1522 (2006),
doi:10.1016/j.tsf.2006.04.051.
- 15) J. Alami, S. Bolz, and K. Sarakinos : *J. Alloy. Compd. J.* **483**, 530 (2009),
doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.104.
- 16) A. J. Garratt-Reed and D. C. Bell : "Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope" (BIOS, 2003).
- 17) 中井泉 編 : "蛍光X線分析の実際 第2版" (朝倉書店, 2016).
- 18) L. Hultman, G. Håkansson, U. Wahlström, J. E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi, and J. E. Greene : *Thin Solid Films* **205**, 153 (1991), doi:10.1016/0040-6090(91)90297-B.
- 19) 山本兼司 : *高温学会誌* **33**, 84 (2007).
- 20) 長谷川裕之 : *表面技術* **73**, 86 (2022), doi:10.4139/sfj.73.86.
- 21) A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, and T. Suzuki : *Surf. Coatings Technol.* **169–170**, 367 (2003), doi:10.1016/S0257-8972(03)00040-9.
- 22) 馬場茂 : *表面技術* **58**, 275 (2007), doi:10.4139/SFJ.58.275.
- 23) M. Lattemann, A. P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Å. O. Persson, and U. Helmersson : *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6495 (2006), doi:10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.082.
- 24) A. P. Ehiasarian, J. G. Wen, and I. Petrov : *J. Appl. Phys.* **101**, 054301 (2007),
doi:10.1063/1.2697052.
- 25) N. P. Suh and H. C. Sin : *Wear* **69**, 91 (1981), doi:10.1016/0043-1648(81)90315-X.

第7章 結論

7.1 纏め

多種多様な産業用部材のさらなる高機能化を実現するため、数ミリメートルないしサブミリメートルスケールの内径寸法を有する管状構造物の内壁面に対して、耐摩耗性や耐腐食性、親・疎水性、生体適合性など様々な表面機能を複合的に付与する表面改質技術の実現が強く求められている。管状構造物の内壁面を対象とした表面改質技術としては、環境負荷が少なく材料の選択性が極めて高いPVD法が用いられている。センチメートルスケールの寸法領域に対してはターゲットを管内部に設置した状態で運動方向がランダムかつその方向制御が困難な中性スパッタ粒子を利用する各種PVD法が、マイクロメートルスケールに対してはターゲットを細孔外部に設置した状態で電場や磁場により運動方向や運動エネルギーの制御性を高めることが可能なイオン化スパッタ粒子を利用するI-PVD法が内壁面コーティングに用いられており、それぞれの研究報告は数多く存在する。しかしながら、これらの手法を用いたサブミリないし数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細管の内壁面薄膜形成に関する研究事例はごくわずかである。入口寸法が数ミリメートルスケールの場合、その寸法がプラズマシースの厚みに近いことからシース形状がイオン化粒子の輸送挙動に影響を及ぼす可能性は高いにもかかわらず、詳細な議論は進められていない。また当該寸法領域における入口寸法と管内部への中性粒子の輸送挙動との関係についても議論はなされていない。そこで本研究では、数ミリメートルオーダーの管状構造物の内壁面に対して優れた特性を有する多種多様な薄膜を均一に成膜することを最終目標として、中性粒子とイオン化粒子の両方を含むスパッタ流束の輸送挙動および内壁面薄膜成長との関係およびそれらに関わる影響因子の調査を行った。内壁面への成膜は、I-PVD法のひとつとして注目され続けており、スパッタ粒子束に含まれる中性粒子とイオン化粒子の存在比を制御することが可能なHiPIMS法を用いて行った。以下に本研究で得られた結果を記す；

第2, 3章では, 細孔内壁面の深さ方向に均一な膜厚を有する薄膜を得るための指針を提示することを目的として, 細孔内部を輸送されるスパッタ粒子の輸送挙動を調査した. 内壁面の膜断面観察から膜内部マイクロ構造とその深さ方向変化, 数値シミュレーションからスパッタ粒子の運動方向分布とその深さ方向変化をそれぞれ評価した. 第2章では, 数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細孔内部を輸送される中性スパッタ粒子束の運動方向分布および内壁面薄膜成長に及ぼす影響を調査した. 第3章では, 中性粒子, イオン化粒子ともに含むスパッタ粒子束の運動方向分布および内壁面薄膜成長に及ぼす影響を調査した. 得られた結果を以下に纏めて示す;

- ・ 細孔の入口寸法は, ランダム方向から入射するスパッタ粒子の内壁面最大到達深さに著しい影響を及ぼすことが明らかとなった. 最大到達深さの存在は, 入口寸法が数ミリメートルスケールの場合に特有であることが分かった. 最大到達深さに入射したスパッタ粒子の入射角よりも小さい角度分布を有する粒子束を用いることで最大到達深さの増大は可能であり, 細孔内壁面に対して平行方向に運動するイオン化スパッタ粒子の利用が有効であることが示された.
- ・ これに対して, 内壁面に対して平行方向に運動する粒子は, ランダム入射粒子の最大到達深さよりも深い位置に堆積することが確認された.
- ・ 同一深さにおいて, 内壁面に対して平行方向に運動するスパッタ粒子束による成膜速度は, ランダム入射粒子束によるそれよりも小さいことが示された.
- ・ 以上より, 細孔内壁面深さ方向に均一な膜厚を有する成膜を実現するためには, ランダム入射する中性粒子と内壁面に対して平行方向に運動するイオン化粒子をともに含むスパッタ粒子束を用いること, さらににはその混合比制御が重要であることが明らかとなった.

第4, 5章では, 第2, 3章で得られた中性およびイオン化スパッタ粒子の輸送挙動に関する基礎的知見が産業用途に応用可能であるかを検討した. 産業用の大型真空チャンバーを用い, イオン化粒子と中性粒子を共に含む条件下で実用材料のひとつである(Ti, Al)Nの成膜を行い, 実プロセスで用いられている成膜パラメータがスパッタ粒子の輸送挙動および内壁面成膜成長に及ぼす影響を調査した. さらに硬さが大きい(Ti, Al)N膜を内壁面に成膜するための指針を提示した. 第4章では基板バイアス電圧, 第5章では放電ガスの圧力が及ぼす影響を, 膜の断面マイクロ構造, 化学組成比, および結晶性から評価した. 得られた結果を以下に纏めて示す;

- ・ 基板バイアス電圧が大きくなるにつれて, また圧力が小さくなるにつれて, 膜の金属成分中Al比は大きく, 硬さが大きい膜が得られた. 特に, 基板バイアス電圧-50V, 圧力0.5 Paの条件下において, 内壁面深さ1 mmにNaCl型立方晶を含み30 GPaの硬さを有する(Ti, Al)N膜を得ることに成功した. この硬さは, 平面膜の成膜において得られる値に匹敵する.
- ・ 基板バイアス電圧は大きいほど硬い膜が得られたが, バイアス電圧が大きすぎると成膜時に膜および基材がエッチングされてしまうので, 損傷されない程度の値に設定する必要があることが分かった. また, 圧力は小さくなるにつれて最大堆積深さは増大するが, 同時に成膜速度は低下する傾向を有していることと, 圧力がある値よりも小さくなると結晶性の低下が予想されることから, それらが生じない程度の値に設定する必要がある.
- ・ 中性スパッタ粒子に加えて, 高い運動エネルギーを有し弾道的に輸送されるイオン化スパッタ粒子を利用すること, さらに実プロセスで用いられている成膜パラメータによりイオン化粒子の輸送挙動を制御することによって, 細孔内壁面成膜における膜特製および膜被覆状態を改善することは可能であることが示された.

第6章では、第4、5章より明らかとなった (Ti, Al)N 膜の細孔内壁面膜成長および中性、イオン化スパッタ粒子の輸送挙動に関する知見を元に、金属のマイクロ成形加工において用いられるマイクロ金型の内壁面に (Ti, Al)N 膜を施し、マイクロ円形絞り加工試験による実用性評価を実施した。得られた結果を以下に纏めて示す；

- ・ HiPIMS 法を用いてイオン化粒子と中性粒子を共に含む条件下にて成膜した結果、従来法を用いて中性粒子のみを用いて成膜した場合と比べて平坦度は高く、硬さは大きく、緻密な (Ti, Al)N 膜を得ることに成功した。
- ・ HiPIMS 法で成膜することによって、従来法と比べて基材に対する密着性や耐摩耗性など機械特性に優れた膜を得ることに成功した。
- ・ HiPIMS 法によるイオン化粒子と中性粒子を共に含む成膜方法をマイクロ成形金型の表面被覆処理に適用し、成形加工試験を実施した結果、従来法と比べて金型内壁面の摩耗特性を改善させることに成功した。

7.2 本研究の意義

本研究によって得られた知見の意義を、学術面と工学面とに分けて以下に述べる。

7.2.1 学術面

I-PVD 法のひとつであり成膜条件の詳細な制御が可能な HiPIMS 法を用いることによって、数ミリメートルスケールの寸法を有する細孔内部を輸送されるイオン化スパッタ粒子および中性スパッタ粒子の輸送挙動が明らかとなった。イオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子が共に含まれる成膜条件を適用することによって、内壁面のより深い位置にまで成膜可能であること、中性スパッタ粒子による成膜と比べて膜厚の深さ方向均一性が向上することを見出した。ミリメートルスケールの細孔内壁面に高機能薄膜を施す手段として、外部電場で飛程制御が可能なイオン化スパッタ粒子を用いることの有効性が示された。また、細孔内部におけるスパッタ粒子束の運動方向分布は、粒子の種類によらずある深さで大きく変化する

ることを見出した。その深さは、主に細管の入口寸法およびスパッタ粒子束中イオン比の影響を受けていること、および本現象は数ミリメートルスケールの入口寸法を有する細管内部に特有であることを見出した。

7.2.2 工学面

HiPIMS法を用いてイオン化スパッタ粒子と中性スパッタ粒子が共に含まれる成膜条件を適用することによって、平面基材への成膜で得られる最大硬さに匹敵する、硬さ 35 GPa を有する内壁面(Ti, Al)N膜を得ることに成功した。ミリメートルスケールの細孔内壁面に対して、耐摩耗性に優れた硬質膜として知られている多元系窒化膜を施すために必要な成膜条件の指針を提示した。さらに、マイクロ成形金型の加工特性向上が期待される新たな手段を提案した。ミリメートルスケールの入口寸法を有する管状構造物の内壁面に対して高機能膜を成膜する手法としての有効性を示した。

7.3 課題および今後の展望

本研究をさらに推進する上で取り組む必要があると考えている課題および今後の展望を、学術面と工学面とに分けて以下に述べる。

7.3.1 学術面

深さ方向均一性のさらなる向上：

細孔内壁面に成膜した薄膜の膜質、すなわち膜厚、化学組成比、マイクロ構造、結晶性などの深さ方向均一性をさらに向上させるための取り組みは、PVD法を用いた複雑形状を有する基材表面に対する成膜適用範囲を拡大させる点からも重要と考える。さらなる深さ方向均一性を得るためには、次に述べる二点が有効と考える。最初に、細孔内部におけるイオン化

スパッタ粒子のさらなる運動方向制御が必要であると考えている。本研究では、基板バイアス電圧の印加は底面を含む細孔全体に対して同一の値になるよう設定したが、細孔内部の電位分布をさらに精密に制御するために細孔底部と内壁面のバイアス電圧を異なる値に設定することで、内壁面の深い位置における成膜状態は改善されると期待される。次に、細孔内部を輸送されるスパッタ粒子同士の衝突頻度をさらに制御する必要があると考えている。

HiPIMS法においては、ターゲットにパルス電圧を印可した際にプラズマが生成する。プラズマ中には中性およびイオン化スパッタ粒子が含まれるが、真空チャンバー内におけるそれぞれの存在密度とその空間分布、さらにその時間変化は互いに異なっていることが知られている。そこで、ターゲットに対するパルス印加とは異なるパルス幅および位相で細孔にバイアス電圧をパルス印加する手法を用いて、細孔内部における中性粒子とイオン化粒子との衝突頻度の制御を行うことにより、内壁面の深い位置における成膜状態は改善されると期待される。

細孔状基材とターゲットとの位置関係：

成膜を行う基材表面とターゲット材との位置関係は成膜状態に影響を及ぼすことが知られている。細孔内壁面成膜においても同様に、ターゲット材に対する細孔入口面の位置関係は重要である。本研究では入口面をターゲット材レーストラック直下に配置したが、入口面の位置を変えることによる成膜状態への影響は未検証である。細孔状基材を設置する際に生じる位置の誤差と成膜状態との関係は、実プロセスにおいて重要な指針となる。

内壁面膜の詳細なキャラクタリゼーション：

本研究では、細孔内壁面に成膜された薄膜に対して膜厚、断面マイクロ構造、化学組成比、および代表箇所について結晶構造解析を実施した。他方、得られた膜の特性を理解するために必須となる結晶性および化合物形成状態の深さ方向変化に関する調査は未実施である。換言すると、Al、Ti膜の結晶性およびその深さ方向変化、(Ti, Al)N成膜における膜構成元素

それぞれの結合状態およびその深さ方向変化は未調査である。内壁面膜のそれぞれの深さにおいて、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた膜構成元素の局所化学結合状態分析を行うことで、堆積膜の構成元素 Ti, Al および N それぞれについて存在状態が明らかになると期待される。

7.3.2 工学面

産業用途で要求される耐摩耗性を有する金型被覆膜の開発：

機械的摩耗の代表的な例であるアブレシブ摩耗は、接触表面に存在する突起同士の衝突による突起の脱落や、表面に存在する硬質粒子の掘り起こし作用によって生じる。これを抑制するためには被覆膜の平坦性は高く厚みは均一である必要がある。従って、マイクロ金型内壁面への適用においては、特に入口から入口寸法と同等以上の内壁面深さまでの成膜において、さらなる平坦性および成膜速度均一性の向上が重要である。

また、摩耗を抑制するためには金型表面の硬さすなわち被覆膜の硬さをさらに増大させる必要がある。本研究では、平面基材に対する (Ti, Al)N 成膜で得られる硬さとほぼ等しい値 35 GPa が細孔内壁面で得られたことから、さらに大きい硬さを有する内壁面膜を得るためには、平面基材においてより高い硬度が得られている (Ti, Cr, Al)N や (Al, Cr)N 膜などの細孔内壁面成膜への適用が有効と期待される。なお、これらの膜は摩擦発熱に起因する温度上昇によっても酸化が生じにくく、酸化摩耗が生じにくいことも特徴的である。いずれの膜も合金ターゲットを用いて N₂ ガスを導入する点では (Ti, Al)N 成膜と同様のプロセスであることから、本研究で得られた知見を用いることによってこれら硬質膜の成膜も可能と考える。

本研究で得られた学術的、工学的知見を踏まえることによって、機械工学、化学工学、生物工学など幅広い分野において必要とされる数ミリメートルスケールの入口寸法を有するチ

ューブ、パイプ、シリンダーなど産業用管状構造物に対して、内壁面のさらなる高機能化への展開が期待される。

謝辞

本論文は、著者が東京都立大学大学院システムデザイン研究科機械システム工学域および東京都立産業技術研究センターにて得られた知見を纏めたものです。

本論文を纏めるにあたり、東京都立大学大学院システムデザイン研究科機械システム工学域の楊明教授に指導教員および主査をお引き受け頂き、著者が抱える状況をご理解頂きつつ終始ご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに心より感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文を纏めるに当たり、同学域の清水徹英准教授には研究内容全般に渡って他には代えがたいご協力、極めて有益な御助言を数多く賜りました。さらに本論文の副査を務めて頂き、懇切丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに心より感謝の意を表します。

同学域の金子新教授、菅原宏治准教授、成蹊大学理工学部理工学科の中野武雄教授には本論文の副査を務めて頂き、数多くの有益な御助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

東京都立産業技術研究センター機能化学材料技術部プロセス技術グループの寺西義一博士には、本研究を実施するための機会を賜りました。また、産業用 HiPIMS 成膜装置および FIB-SEM の使用に際して格別のご配慮とご協力を賜りました。さらに、学部 4 年次および博士前期課程にて所属した研究室の先輩として、数多くのご助言と激励を賜りました。ここに心より感謝の意を表します。

東京都立産業技術研究センター技術支援部計測分析技術グループの森河和雄様は、透過電子顕微鏡像および電子回折図形の観察について多大なご協力を賜りました。また、X 線回折装置やその他センター内の設備使用に関してご配慮を賜りました。同センターの長坂浩志博士（現東京都中小企業振興公社）、渡部友太郎博士には、産業用 HiPIMS 成膜装置の使用に際してご配慮を賜りました。ここに深謝の意を表します。

セビリア材料科学研究所 (CSIC) の Alberto Palmero 博士, Rafael Alvarez 博士には, スパッタ粒子輸送の数値シミュレーションについて多大なご協力を賜りました. リンショーピン大学物理・化学・生物学部の Ana B. Chaar 博士 (現 Volvo Car Corporation) には, アルミニウムおよびチタンの成膜においてプラズマ発光分析に関してご協力を賜りました. ここに深謝の意を表します.

金沢工業大学バイオ・化学部応用化学科の草野英二教授には, 表面真空学会 SP 部会主催の勉強会および技術講習会を通して, 数多くの知識を賜りました. 岐阜大学工学部機械工学科の上坂裕之教授には, 数ミリメートルの入口寸法を有する細孔内壁面成膜の研究動向について, ご助言と激励を賜りました. ここに深謝の意を表します.

東京都立大学研究室秘書の藤沢浩子様には, 学内庶務をはじめ多くの協力を賜りました. ここに深謝の意を表します.

研究室で共に過ごした未来の技術者, 研究者である学生の皆様には, 研究・教育活動のモチベーションを賜りました. ここに深謝の意を表します.

最後に, 研究活動のために, 自らを犠牲にしてまで経済面, 生活面ともに終始支えとなってくれた妻の早苗, 数年に渡るコロナ禍の下自宅での作業に対して理解を示してくれた娘の楓に心より感謝し, 本論文の結びとします.

令和5年春

小宮 英敏