

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月23日(23.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/149006 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045637

(22) 国際出願日: 2019年11月21日(21.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-007131 2019年1月18日(18.01.2019) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

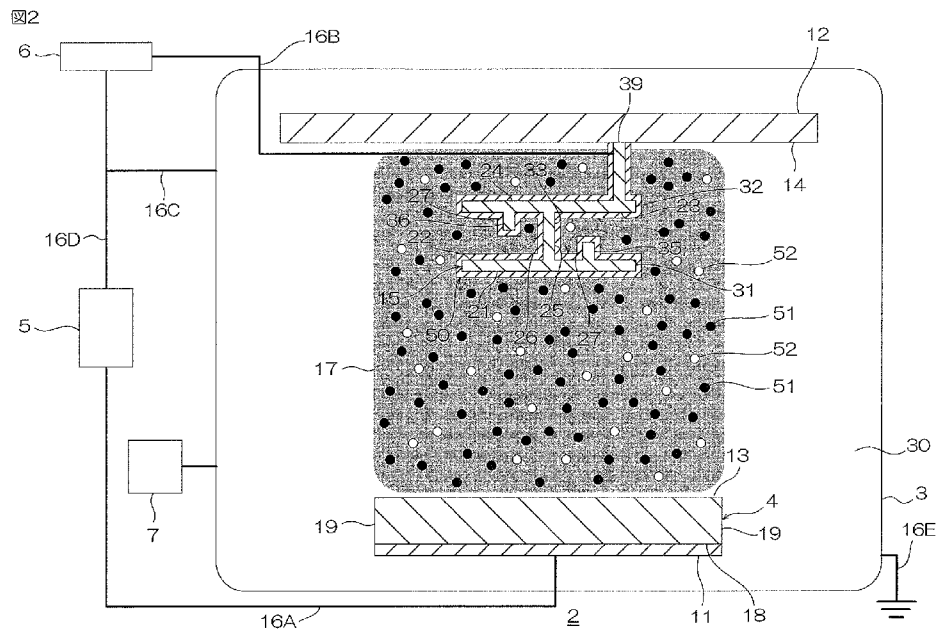
(72) 発明者: ポポビッチ ダニエル (POPOVICI, Daniel); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之, 外 (OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3F いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OBJECT WITH FILM

(54) 発明の名称: 膜付き対象物の製造方法



(57) Abstract: A method for producing an object 1 with a film comprising: a first step for preparing a sputtering apparatus 2 provided with a chamber 3, a target material 4 housed in the chamber 3, a sputtering gas supply device 7 that is connected to the chamber 3, a pulse power source device 5 that is electrically connected to the target material 4, and a negative bias device 6; and a second step for forming a film 50 on a surface 21 of an object 15 by disposing the object 15 in the chamber 3 so as to be separated from the target material 4 and

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

electrically connected to the negative bias device 5 and supplying sputtering gas from the sputtering gas supply device 7 into the chamber 3 while performing high power impulse magnetron sputtering. In the second step: the pressure inside the chamber 3 is 0.25 Pa to 0.70 Pa; the negative bias voltage applied from the negative bias device 5 is not more than -95 V; the negative pulse power applied from the pulse power source device 5 on the surface area of the target material 4 is 2 W/cm² to 4.5 W/cm²; the pulse frequency is at least 600 Hz; and the pulse time T_{ON} is 30 × 10⁻⁶ sec to 60 × 10⁻⁶ sec. The plasma region 17 generated by the high power impulse magnetron sputtering in the second step encompasses the object 15.

(57) 要約：膜付き対象物 1 の製造方法は、チャンバ 3、チャンバ 3 に収容されるターゲット材料 4、チャンバ 3 に接続されるスパッタリングガス供給装置 7、ターゲット材料 4 に電氣的に接続されるパルス電源装置 5、および、負バイアス装置 6 を備えるスパッタリング装置 2 を準備する第 1 工程、チャンバ 3 内に、対象物 1 5 を、ターゲット材料 4 と間隔が隔てられ、かつ、負バイアス装置 5 に電氣的に接続されるように配置して、スパッタリングガス供給装置 7 からスパッタリングガスをチャンバ 3 内に供給しつつ、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより、対象物 1 5 の面 2 1 に膜 5 0 を形成する第 2 工程を備える。第 2 工程において、チャンバ内 3 の圧力が、0. 2 5 P a 以上、0. 7 0 P a 以下であり、負バイアス装置 5 から印加される負のバイアスの電圧が、- 9 5 V 以下であり、ターゲット材料 4 の表面積に対するパルス電源装置 5 から印加される負のパルスの電力が、2 W / c m² 以上、4. 5 W / c m² 以下であり、パルスの周波数が、6 0 0 H z 以上であり、パルスの時間 T_{ON} が、3 0 × 1 0⁻⁶ 秒以上、6 0 × 1 0⁻⁶ 秒以下である。第 2 工程における大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより発生するプラズマ領域 1 7 が、対象物 1 5 を包含する。

明 細 書

発明の名称：膜付き対象物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜付き対象物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、大電力インパルスマグネトロンスパッタリング（Hi PIMS：High Power Impulse Magnetron Sputtering）（別称：高出力インパルスマグネトロンスパッタリング）によって、膜を対象物の表面に形成することが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

[0003] 特許文献1には、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングでは、大電力をターゲット材料に瞬間的にチャージ（印加）して、プラズマを形成しながら、金属を効率よくイオン化し、イオン化された金属粒子を対象物の表面に付着させることが開示されている。

[0004] また、特許文献1には、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングでは、ターゲット材料のイオン化率が高く、また、対象物が負のバイアスでチャージ（印加）されることから、イオン化された金属粒子が、凹部に引き込まれ易く、そのため、膜の付き回り性に優れることも開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：東京都立産業技術研究センター研究報告、第10号、2015年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかるに、対象物の形状によっては、対象物に対する膜のより高いレベルの付き回り性が要求される。

[0007] 本発明は、膜の付き回り性に優れる膜付き対象物の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明（１）は、チャンバ、前記チャンバに収容されるターゲット材料、前記チャンバに接続されるスパッタリングガス供給装置、前記ターゲット材料に電氣的に接続されるパルス電源装置、および、負バイアス装置を備えるスパッタリング装置を準備する第１工程、前記チャンバ内に、対象物を、前記ターゲット材料と間隔が隔てられ、かつ、前記負バイアス装置に電氣的に接続されるように配置して、前記スパッタリングガス供給装置からスパッタリングガスを前記チャンバ内に供給しつつ、前記負バイアス装置から前記対象物に負のバイアスを印加しながら、前記パルス電源装置から前記ターゲット材料に負のパルスを印加する大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより、前記対象物の面に膜を形成する第２工程を備え、前記第２工程において、前記チャンバ内の圧力が、 0.25 Pa 以上、 0.70 Pa 以下であり、前記負バイアス装置から印加される負のバイアスの電圧が、 -95 V 以下であり、前記ターゲット材料の表面積に対する、前記パルス電源装置から印加される負のパルスの電力が、 $2\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上、 $4.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であり、前記パルスの周波数が、 600 Hz 以上であり、前記パルスの時間が、 30×10^{-6} 秒以上、 60×10^{-6} 秒以下であり、前記第２工程における大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより発生するプラズマの領域が、前記対象物を包含する、膜付き対象物の製造方法を含む。
- [0009] この製造方法では、第２工程において、チャンバ内の圧力と、負のバイアスの電圧と、ターゲット材料の表面積に対する負のパルスの電力と、負のパルスの周波数と、負のパルスの時間とが、上記した範囲内にあり、第２工程において、負のパルスの印加により形成されるプラズマの領域に、対象物を包含させる。そのため、対象物が、複雑な形状を有していても、かかる対象物の面に膜を確実に形成することができる。その結果、この膜付き対象物の製造方法は、膜の付き回り性に優れる。
- [0010] 本発明（２）は、前記面は、前記対象物において、前記ターゲット材料に面する第１面に対して前記ターゲット材料の反対側に位置する第２面を有す

る、（１）に記載の膜付き対象物の製造方法を含む。

[0011] この製造方法では、面が、第１面に対してターゲット材料の反対側に位置する第２面を有していても、イオン化された金属粒子が、互いに衝突、および／または、チャンバ内のガス粒子と衝突して、金属粒子の軌道を大きく変動でき、イオン化された金属粒子を、第２面に到達させることができる。そのため、膜を第２面に確実に形成することができる。

[0012] 本発明（３）は、前記ターゲット材料が、第４族～第６族から選択される少なくとも１種の元素、および／または、グラファイトである、（１）または（２）に記載の膜付き対象物の製造方法を含む。

[0013] この製造方法では、ターゲット材料が、第４族～第６族から選択される少なくとも１種の元素、および／または、グラファイトであるので、膜の耐腐食性を向上させることができる。

発明の効果

[0014] 本発明の膜付き対象物の製造方法は、膜の付き回り性に優れる。

図面の簡単な説明

[0015] [図１]図１は、本発明の膜付き対象物の製造方法の一実施形態の第１工程で準備されるスパッタリング装置、および、第２工程で配置される対象物の概略図を示す。

[図２]図２は、図１に示すスパッタリング装置により、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを実施する第２工程を説明する概略図を示す。

[図３]図３は、第２工程において、所望の条件を満足しない大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを実施する比較例を説明する概略図を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の膜付き対象物の製造方法の一実施形態を図１～図２を参照して説明する。

[0017] 図１～図２に示すように、この膜付き対象物１の製造方法は、スパッタリング装置２を準備する第１工程、および、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより、対象物１の面２１に膜５０を形成する第２工程を備

える。

[0018] 図1に示すように、第1工程におけるスパッタリング装置2は、チャンバ3、ターゲット材料4、スパッタリングガス供給装置7、パルス電源装置5、および、負バイアス装置6を備える。

[0019] チャンバ3は、密閉された空間30を、所定の圧力で確保できる耐圧容器である。なお、チャンバ3は、図示しない減圧ポンプと接続されている。また、チャンバ3は、アース配線16Eを介してアース接続（接地）される。これにより、チャンバ3の内面は、ゼロ電位となっている。

[0020] ターゲット材料4は、チャンバ3内に收容されている。ターゲット材料4は、例えば、平板形状を有する。ターゲット材料4は、面方向に延びるターゲット第1主面13と、ターゲット第1主面13に間隔を隔てて平行して配置されるターゲット第2主面18と、それらの周端縁を連結するターゲット側面19とを一体的に有する。ターゲット第2主面18は、後述するカソード板11に接触している。また、ターゲット側面19およびターゲット第1主面13は、空間30に露出する露出面を形成している。

[0021] ターゲット材料4は、膜50の材料に対応しており、特に限定されず、膜付き対象物1の用途および目的に応じて適宜選択される。例えば、金属、炭素が挙げられる。

[0022] 具体的には、金属としては、例えば、周期表第1族～第16族の金属元素（IUPAC

2013、以下同様）が挙げられ、好ましくは、耐腐食性の観点から、周期表第4族～第6族の金属元素が挙げられ、より好ましくは、チタン（Ti）が挙げられる。また、金属としては、上記した元素の混合物である合金も挙げられる。

[0023] また、炭素として、耐腐食性の観点から、好ましくは、グラファイトが挙げられる。

[0024] これらは、単独使用または併用することができる。

[0025] ターゲット材料4は、カソード板11とともに、チャンバ3内に收容され

ている。

[0026] スパッタリングガス供給装置 7 は、チャンバ 3 に接続されている。スパッタリングガス供給装置 7 は、空間 30 にスパッタリングガスを供給可能に構成されている。

[0027] スパッタリングガスは、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングで用いられるスパッタリングガスであれば、特に限定されず、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴン（Ar）ガス、窒素ガス（N₂）などの不活性ガスが挙げられる。不活性ガスは、単独使用または 2 種以上併用することができる。好ましくは、アルゴンガス、好ましくは、ヘリウムガス、好ましくは、アルゴンガスおよびヘリウムガスの混合ガス、好ましくは、アルゴンガスおよび窒素ガスの混合ガスが挙げられる。

[0028] 上記した不活性ガスと酸素の混合ガスである反応性スパッタリングも挙げることができる。好ましくは、アルゴンガスおよび酸素の混合ガス、好ましくは、ヘリウムガスおよび酸素の混合ガス、好ましくは、アルゴンガス、ヘリウムガスおよび酸素の混合ガスが挙げられる。

[0029] スパッタリングガスは、チャンバ 3 内の空間 30 において、イオン化金属粒子 51 と衝突できるガス粒子 5（図 2 参照）を構成する。

[0030] パルス電源装置 5 は、大電力の負のパルスをターゲット材料 4 に印加できるように構成されている。パルス電源装置 5 は、チャンバ 3 の外側に配置され、第 1 配線 16A およびカソード板 11 を介して、チャンバ 3 内のターゲット材料 4 と電氣的に接続されている。

カソード板 11 は、チャンバ 3 内に配置されており、例えば、平板形状を有する。

[0031] 第 1 配線 16A は、パルス電源装置 5 およびカソード板 11 を接続している。

[0032] 負バイアス装置 6 は、対象物 15 に負のバイアスを印加できるように構成されている。負バイアス装置 6 は、チャンバ 3 の外側に配置され、第 2 配線 16B を介して、チャンバ 3 内の対象物 15 と電氣的に接続される。

[0033] 支持部材 1 2 は、チャンバ 3 内に、カソード板 1 1 およびターゲット材料 4 と間隔を隔てて対向配置されている。支持部材 1 2 の材料としては、セラミックスなどの絶縁体（非導電体）などが挙げられる。支持部材 1 2 は、例えば、平板形状を有しており、面方向に延びる主面 1 4 を有する。支持部材 1 2 の主面 1 4 と、ターゲット材料 4 のターゲット面 1 3 とは、互いに面している。主面 1 4 は、ターゲット材料 4 およびカソード板 1 1 と平行である。支持部材 1 2 およびターゲット材料 4 は、例えば、主面 1 4 およびターゲット面 1 3 の間に後述する広いプラズマ領域 1 7（図 2 参照）が形成されるように、十分な間隔が隔てられている。

[0034] なお、負バイアス装置 6 は、第 3 配線 1 6 C および／または第 4 配線 1 6 E を介して、チャンバ 3 および／または電源装置 5 に接続されていてもよい。負バイアス装置 6 および電源装置 5 は、公知の装置（例えば、非特許文献 1 に記載の装置）を用いることもできる。

[0035] 次に、第 2 工程では、まず、チャンバ 3 内に、対象物 1 5 を、ターゲット材料 4 と間隔が隔てられ、かつ、負バイアス装置 6 に電氣的に接続されるように配置する。

[0036] 対象物 1 5 は、面 2 1 を有する。面 2 1 は、特に限定されず、例えば、外部から確認できる表面（外面や露出面）のみならず、外部から確認できず、撮像装置や切断加工などによって初めて確認できる内面（裏面や背面を含む）を含む。

[0037] 対象物 1 5 は、例えば、互いに間隔が隔てられる 2 つの壁 3 1、3 2 と、それらを連結する連結壁 3 3 とを有する。2 つの壁 3 1、3 2 は、互いに平行しており、第 1 壁 3 1 および第 2 壁 3 2 を備える。

[0038] 第 1 壁 3 1 は、ターゲット材料 4 に面する。第 1 壁 3 1 は、ターゲット材料 4 と間隔を隔てて平行して配置されている。第 1 壁 3 1 は、平板形状を有しており、ターゲット材料 4 に面する第 1 面 2 1 と、第 1 面 2 1 に対してターゲット材料 4 の反対側に位置する第 2 面 2 2 とを有する。

[0039] 第 2 壁 3 2 は、第 1 壁 3 1 に対してターゲット材料 4 の反対側に配置され

る。これにより、ターゲット材料４、第１壁３１および第２壁３２が、カソード板１１から支持部材１２に向かう方向（以下、対向方向とする）に順に配置される。第２壁３２は、主面１４に面する。なお、第２壁３２は、第１壁３１の第２面２２に面する第３面２３と、第３面２３に対して第１壁３１の反対側に位置する第４面２４とを有する。

[0040] 連結壁３３は、例えば、第１壁３１の面方向中間部（中央部）と、第２壁３２の面方向（中央部）とを連結する。連結壁３３は、対向方向に延びる形状を有する。連結壁３３は、互いに対向する第５面２５および第６面２６を有する。

[0041] また、対象物１５は、第１邪魔板３５および第２邪魔板３６をさらに有する。

[0042] 第１邪魔板３５は、第１壁３１と一体的に形成されており、第２面２２から第３面２３に向かって延びる形状を有する。第１邪魔板３５の遊端部は、第３面２３と間隔（第１隙間）３７が隔てられている。第１隙間３７は、第２面２２および第３面２３の間の距離より狭く、そのため、第１邪魔板３５は、第２面２２および第３面２３の間におけるカチオン化金属粒子５１の通過を邪魔する。また、第１邪魔板３５は、第２面２２において、その周端縁と、連結壁３３との間に位置する。また、第１邪魔板３５は、連結壁３３の第５面２５に面している。

[0043] 第２邪魔板３６は、第２壁３２と一体的に形成されており、第３面２３から第２面２２に向かって延びる形状を有する。第２邪魔板３６の遊端部は、第２面２２と間隔（第２隙間）３８が隔てられている。第２隙間３８は、第２面２２および第３面２３の間の距離より狭く、そのため、第２邪魔板３６は、第２面２２および第３面２３の間におけるカチオン化金属粒子５１の通過を邪魔する。また、第２邪魔板３６は、第３面２３において、その周端縁と、連結壁３３との間に位置しており、また、対向方向に投影した投影面において、連結壁３３に対して第１邪魔板３５の反対側に位置している。また、第２邪魔板３６は、連結壁３３の第６面２６に面している。

[0044] 第1邪魔板35および第2邪魔板36のそれぞれは、表面27を有する。

[0045] 上記した第1面21～第6面26と、表面27とは、対象物15の面21に含まれる。

[0046] なお、対象物15は、導電部39および第2配線16Bを介して、負バイアス装置6に電氣的に接続される。

[0047] 導電部39は、支持部材12の主面14と、第2壁32の第4面24との間に間隔が隔てられるように、それらの間に配置されている。具体的には、導電部39は、第4面24の端部から支持部材12に向かって延び、主面14に至る形状を有する。

[0048] 対象物15の材料としては、例えば、ステンレス、鉄などの金属が挙げられる。

[0049] 第2工程において、続いて、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを実施する。

[0050] 大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを実施するには、まず、スパッタリングガス供給装置7からスパッタリングガスをチャンバ3内に供給しながら、図示しない減圧ポンプで、チャンバ3内を減圧する。

[0051] チャンバ3内の圧力は、後述する低圧となるように、設定される。

[0052] なお、スパッタリングガスの供給と、チャンバ3内の減圧とによって、空間30から大気ガス（酸素ガス、窒素ガスなど）が排除され、上記した圧力を有するスパッタリングガスがチャンバ3内に充填される。

[0053] 続いて、負バイアス装置6から対象物15に負のバイアスを印加しながら、パルス電源装置5からターゲット材料4に負のパルスを印加する。

[0054] 負バイアス装置6から印加される負のバイアスは、後述するが、負の直流である。負のバイアスは、連続して（継続的に）、印加される。

[0055] パルス電源装置5からターゲット材料4に印加（チャージ）されるパルスは、所定時間 T_{ON} だけ、所定間隔（時間） T_{OFF} を空けて、複数回（具体的には、等しい等間隔で複数回）繰り返される。

[0056] 次に、チャンバ3内の圧力と、負のバイアスの電圧と、ターゲット材料4

の表面積に対する、負のパルスの電力と、負のパルスの印加の時間 T_{ON} と、負のパルスの周波数とを説明する。

[0057] チャンバ3内の圧力は、 0.25 Pa 以上、 0.70 Pa 以下である。

[0058] 負のバイアスの電圧は、 -95 V 以下である。

[0059] ターゲット材料4の表面積に対する負のパルスの電力は、 $2\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上、 $4.5\text{ W}/\text{cm}^2$ である。なお、上記したターゲット材料4の表面積は、ターゲット材料4におけるターゲット第1主面13の表面積に実質的に相当する。表面積に対する負のパルスの電力は、負のパルスの電力（単位： V ）を表面積（単位： cm^2 ）で除した値である。

[0060] 負のパルスの周波数は、 600 Hz 以上である。

[0061] 負のパルスの時間 T_{ON} は、 30×10^{-6} 秒以上、 60×10^{-6} 秒以下である。

[0062] チャンバ3内の圧力、負のバイアスの電圧、負のパルスの電力、負のパルスの周波数、および、負のパルスの時間 T_{ON} が、上記した条件を満足しない場合には、図3（後述）に示すように、プラズマ領域17がターゲット第1主面13の近傍における狭い範囲で形成されてしまい、そのため、第2面22に膜50を確実に形成することができない。

[0063] 換言すれば、上記した圧力、電圧、電力、周波数および時間 T_{ON} のうち、一つの事項でも、上記した条件を満足しない場合には、広いプラズマ領域17を形成できず、第2面22に膜50を確実に形成することができない。

[0064] 一方、この一実施形態の第2工程では、チャンバ3内の圧力、負のバイアスの電圧、ターゲット材料4の表面積に対する負のパルスの電力、負のパルスの周波数、および、負のパルスの時間 T_{ON} のいずれもが、上記した条件を満足するので、図2に示すように、広いプラズマ領域17を、対象物15を包含できるように形成でき、そのため、第2面22に膜50を確実に形成することができる。

[0065] チャンバ3内の圧力は、好ましくは、 0.30 Pa 以上、より好ましくは、 0.40 Pa 以上であり、また、好ましくは、 0.65 Pa 以下である。

- [0066] 負のバイアスの電圧は、好ましくは、 -100 V 以下であり、また、例えば、 -1000 V 以上である。
- [0067] ターゲット材料4の表面積に対する負のパルスの電力は、好ましくは、 2.5 W/cm^2 以上、より好ましくは、 2.7 W/cm^2 以上であり、また、好ましくは、 4.2 W/cm^2 以下、より好ましくは、 3.85 W/cm^2 以下、さらに好ましくは、 3.5 W/cm^2 以下である。
- [0068] 負のパルスの周波数は、好ましくは、 800 Hz 以上であり、また、例えば、 10000 Hz 以下、好ましくは、 1000 Hz 以下である。
- [0069] 負のパルスの時間 T_{ON} は、好ましくは、 35×10^{-6} 秒以上、より好ましくは、 40×10^{-6} 秒以上であり、また、好ましくは、 50×10^{-6} 秒以下である。
- [0070] チャンバ3内の圧力、負のバイアスの電圧、ターゲット材料4の表面積に対する負のパルスの電力、負のパルスの周波数、および、負のパルスの時間 T_{ON} が、上記した好適な条件を満足すれば、対象物15を包含する広いプラズマ領域17を確実に形成でき、そのため、第2面22に膜50をより一層確実に形成することができる。
- [0071] 上記した条件を満足する大電力インパルスマグネトロンスパッタリングが実施されると、図2に示すように、広いプラズマ領域17が形成される。
- [0072] このプラズマ領域17は、対象物15のすべての面21を含むように、空間30内に広く形成される。詳しくは、ターゲット材料4のターゲット第1主面13（およびその近傍）から、支持部材12の主面14（およびその近傍）にわたる広範囲に形成される。
- [0073] プラズマ領域17において、ターゲット第1主面13の近傍では、パルス電源装置5からの負のパルスの印加に基づき、ターゲット材料4のターゲット第1主面13から、カチオン化（イオン化）金属粒子51が生成される。続いて、カチオン化金属粒子51が、負バイアス装置6による対象物15に印加される負のバイアスの電圧に基づいて、チャンバ3の内面に向かって移動する（飛行する）。

[0074] さらに、このプラズマ領域 17 では、本実施形態では、上記した条件を満足するので、移動（飛行）中のカチオン化金属粒子 51 の密度（濃度）が高く、かつ、カチオン化金属粒子 51 とガス粒子 52 との割合が適度に調整されている。そのため、カチオン化金属粒子 51 が互いに衝突し、さらに、ガス粒子 52 との衝突とによって、図 2 の破線矢印で示すように、飛行中のカチオン化金属粒子 51 の軌道が大きく変動する。

[0075] なお、上記した高密度のカチオン化金属粒子 51 がない場合やカチオン化金属粒子 51 とガス粒子 52 との割合の適度な調整がない場合には、カチオン化金属粒子 51 の軌道は、図 3 の破線矢印で示すように、やや円弧（湾曲）形状を含むが、その程度は、小さい。

[0076] 一方、上記した高密度のカチオン化金属粒子 51 があり、および／または、カチオン化金属粒子 51 とガス粒子 52 との割合の適度な調整があれば、カチオン化金属粒子 51 の軌道は、柔軟に変動でき、そのため、上記軌道は、ターゲット第 1 主面 13 から、主面 14 に向かい、そして、第 2 面 22 および第 3 面 23 間を通過し、さらに、第 2 面 22 に至る軌道を含むことができる。

[0077] そのため、カチオン化金属粒子 51 は、第 2 面 22 および第 3 面 23 の間においても、第 2 面 22 に向かって飛行し、その結果、第 2 面 22 に付着して、第 2 面 22 に膜 50 を形成する。

[0078] さらに、カチオン化金属粒子 51 は、上記した軌道の変動によって、第 1 隙間 37 を通過して、第 1 邪魔板 35 および連結壁 33 の間の第 2 面 22 に付着して、膜 50 を形成する。

[0079] また、第 1 隙間 37 および第 2 隙間 38 を通過して、連結壁 33 の第 5 面 25 および第 6 面 26 にも付着して、膜 50 を形成する。

[0080] なお、第 1 面 21 にも、カチオン化金属粒子 51 が付着して、膜 50 を形成する。

[0081] また、第 3 面 23 にも、カチオン化金属粒子 51 が付着して、膜 50 を形成する。とりわけ、カチオン化金属粒子 51 の軌道の変動によって、第 2 隙

間38を通過して、第2邪魔板36および連結壁33の間の第3面23にも、カチオン化金属粒子51が付着して、膜50を形成する。

[0082] 第4面24についても、第2面22における膜50と同様にして、カチオン化金属粒子51が付着して、膜50を形成する。

[0083] なお、第1邪魔板35および第2邪魔板36の表面27にも、膜50が形成される。

[0084] その結果、膜50は、対象物15のすべての面21に確実かつ均一に形成される。

[0085] 膜50の材料は、ターゲット材料4の種類に対応しており、上記した金属、炭素を含む。また、スパッタリングが窒素ガスを含む場合、または、窒素ガスおよび酸素を含む場合には、膜50材料として、上記した金属の塩が挙げられ、好ましくは、周期表第4族～第6族の金属元素の塩が挙げられる。

[0086] 膜50の材料として、好ましくは、耐腐食性の観点から、周期表第4族～第6族の金属元素、グラファイトが挙げられる。

[0087] 膜50の材料は、単独使用または併用することができる。

[0088] 膜50の厚みは、特に限定されず、例えば、1nm以上、10μm以下である。

[0089] これにより、対象物15、および、膜50を含む膜付き対象物1が製造される。

[0090] このような膜付き対象物1は、各種工業用途に用いられ、例えば、膜50を保護膜（耐腐食膜）として備える、金型、歯車、モータ部品、切断工具、その他、腐食性の環境で用いられる部品などに用いられる。

[0091] そして、この製造方法では、第2工程において、チャンバ3内の圧力と、負のバイアスの電圧と、ターゲット材料4の表面積に対する負のパルスの電力と、負のパルスの周波数と、負のパルスの時間 T_{ON} とが、上記した範囲内にあるので、第2工程において、負のパルスの印加により形成されるプラズマ領域17に、対象物15を包含させることができる。そのため、対象物15が、複雑な形状を有していても、かかる対象物15の面21に膜50を確

実に形成することができる。その結果、この膜付き対象物 1 の製造方法は、膜 5 1 の付き回り性に優れる。

[0092] 具体的には、図 1 に示すように、対象物 1 5 の面 2 1 が、第 1 面 2 1 に対してターゲット材料 4 の反対側に位置する第 2 面 2 2 を有していても、図 2 に示すように、カチオン化金属粒子 5 1 が、プラズマ領域 1 7 において、互いに衝突、および／または、チャンバ 3 内のガス粒子 5 2 と衝突して、カチオン化金属粒子 5 1 の軌道を大きく変動させて、その結果、カチオン化金属粒子 5 1 を第 2 面 2 2 に到達させることができる。そのため、膜 5 0 を第 2 面 2 2 に確実に形成することができる。

[0093] 一方、図 3 に示すように、上記した圧力、電圧、電力、周波数および時間 T_{ON} のうち、一つの事項でも、上記した条件を満足しない場合には、プラズマ領域 1 7 が狭い範囲で形成される。具体的には、プラズマ領域 1 7 は、ターゲット材料 4 のターゲット第 1 主面 1 3 の近傍のみに形成され、対象物 1 5 を包含しない。そのため、第 2 工程の大電力インパルスマグネトロンスパッタリングの実施中には、対象物 1 5 の近傍には、カチオン化金属粒子 5 1 よりも、高い濃度でガス粒子 5 2 が存在する。つまり、対象物 1 5 の近傍では、カチオン化金属粒子 5 1 の濃度が、低くなる。そのため、カチオン化金属粒子 5 1 同士の衝突の割合が減少し、これにより、ターゲット第 1 主面 1 3 で生成されたカチオン化金属粒子 5 1 が飛行する軌道は、わずかに湾曲する湾曲形状を含むものの、第 2 面 2 2 に至ることができない。そのため、膜 5 0 を第 2 面 2 2 に確実に形成することができない。また、膜 5 0 を、第 4 面 2 4 に形成することもできない。

[0094] また、ターゲット材料 4 が、第 4 族～第 6 族から選択される少なくとも 1 種の元素、および／または、グラファイトであれば、膜 5 0 は耐腐食性に優れる。

実施例

[0095] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載

において用いられる配合割合（割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0096] 実施例 1～実施例 22、および、比較例 1～比較例 15

まず、上記したスパッタリング装置 2 を準備した（第 1 工程の実施）。ターゲット材料 4 は、チタン（Ti）であり、その表面積は、 182.4 cm^2 であった。

[0097] 続いて、上記した対象物 15 を、ターゲット第 1 主面 13 と間隔が隔てられ、負バイアス装置 6 に接続されるように、支持部材 12 に配置した。

[0098] 次に、チャンバ 3 内の圧力が、表 1～表 5 に記載になるように、減圧ポンプを駆動し、併せて、スパッタリングガス供給装置からアルゴンガス（スパッタリングガス）を供給した。

[0099] 続いて、チャンバ 3 内の圧力、負バイアス装置 6 から印加される負のバイアスの電圧、ターゲット材料 4 の表面積に対するパルス電源装置 5 から印加される負のパルスの電力、パルス電源装置 5 から印加される負のパルスの周波数、および、パルス電源装置 5 から印加される負のパルスの時間 T_{ON} が、表 1～表 5 の記載となるようにして、大電力インパルスマグネトロンスパッタリングを実施した。

[0100] これにより、対象物 15 の面 21 に、チタン（Ti）からなる膜 50 を形成して、膜付き対象物 1 を製造した。

[0101] 表 1 に記載の通り、実施例 1～実施例 7、および、比較例 1～比較例 4 は、チャンバ 3 内の圧力を変更し、その他の条件を変更しない例である。

[0102] 表 2 に記載の通り、実施例 8～実施例 11、および、比較例 5～比較例 10 は、負のバイアスの電圧を変更し、その他の条件を変更しない例である。

[0103] 表 3 に記載の通り、実施例 12～実施例 15、および、比較例 11～比較例 12 は、ターゲット材料 4 の表面積に対する負のパルスの電力を変更し、

その他の条件を変更しない例である。

[0104] 表4に記載の通り実施例16～実施例18、および、比較例13は、負のパルスの周波数を変更し、その他の条件を変更しない例である。

[0105] 表5に記載の通り、実施例19～実施例22、および、比較例14～比較例15は、負のパルスの時間 T_{ON} を変更し、その他の条件を変更しない例である。

[0106] (評価)

(膜の付き回り性)

各実施例および各比較例の膜付き対象物1における対象物15の第1壁31の第2面22を目視で観察し、下記の基準で膜15の付き回り性を評価した。それらの結果を表1～表5に示す。

○：第2面22全面に膜50が形成されていることを、チタンの色味によって確認できた。さらに、上記した膜50は、厚みが均一であった。

△：第2面22全面に膜50が形成されていることを、チタンの色味によって確認できたが、上記した膜50の厚みがやや不均一であった。

×：第2面22に膜50が形成されていなかった。

[0107] [表1]

表1

実施例・比較例		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3	比較例 4
チャンバ 内	圧力 (Pa)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.45	0.55	0.65	0.70	0.75	0.85	1.00
負の バイアス	電圧 (V)	-100										
負の パルス	ターゲット材料 の表面積に対 する電力 (W/cm ²)	3.29										
	周波数(Hz)	1000										
	時間(μ s)	40										
評価		×	△	○	○	○	○	○	△	×	×	×

[0108]

[表2]

表2

実施例・比較例		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
チャンバ 内	圧力 (Pa)	0.60									
負の バイアス	電圧 (V)	+100	0	-20	-50	-75	-90	-95	-100	-110	-120
負の パルス	ターゲット材料 の表面積に対 する電力 (W/cm ²)	3.29									
	周波数(Hz)	1000									
	時間(μ s)	40									
評価		×	×	×	×	×	×	△	○	○	○

[0109] [表3]

表3

実施例・比較例		比較例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 12
チャンバ 内	圧力 (Pa)	0.60					
負の バイアス	電圧 (V)	-100					
負の パルス	ターゲット材料 の表面積に対 する電力 (W/cm ²)	1.64	2.19	2.74	3.29	4.38	5.48
	周波数(Hz)	1000					
	時間(μ s)	40					
評価		×	△	○	○	△	×

[0110]

[表4]

表4

実施例・比較例		比較例 13	実施例 16	実施例 17	実施例 18
チャンバ 内	圧力 (Pa)	0.60			
負の バイアス	電圧 (V)	-100			
負の パルス	ターゲット材料 の表面積に対 する電力 (W/cm ²)	3.29			
	周波数(Hz)	400	600	800	1000
	時間(μ s)	40			
評価		×	△	○	○

[0111] [表5]

表5

実施例・比較例		比較例 14	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 15
チャンバ 内	圧力 (Pa)	0.60					
負の バイアス	電圧 (V)	-100					
負の パルス	ターゲット材料 の表面積に対す る電力(W/cm ²)	3.29					
	周波数(Hz)	1000					
	時間(μ s)	25	30	40	50	60	80
評価		×	△	○	○	△	×

[0112] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0113] 膜付き対象物は、膜を保護膜（耐腐食膜）として備える、金型、歯車、モ

ータ部品、切断工具、その他、腐食性の環境で用いられる部品などに用いられる。

符号の説明

- [0114] 1 膜付き対象物
2 スパッタリング装置
3 チャンバ
4 ターゲット材料
5 パルス電源装置
6 負バイアス装置
7 スパッタリングガス供給装置
15 対象物
17 プラズマ領域
21 第1面
22 第2面
50 膜

請求の範囲

[請求項1]

チャンバ、前記チャンバに收容されるターゲット材料、前記チャンバに接続されるスパッタリングガス供給装置、前記ターゲット材料に電氣的に接続されるパルス電源装置、および、負バイアス装置を備えるスパッタリング装置を準備する第1工程、

前記チャンバ内に、対象物を、前記ターゲット材料と間隔が隔てられ、かつ、前記負バイアス装置に電氣的に接続されるように配置して、前記スパッタリングガス供給装置からスパッタリングガスを前記チャンバ内に供給しつつ、前記負バイアス装置から前記対象物に負のバイアスを印加しながら、前記パルス電源装置から前記ターゲット材料に負のパルスを印加する大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより、前記対象物の面に膜を形成する第2工程を備え、

前記第2工程において、

前記チャンバ内の圧力が、 0.25 Pa 以上、 0.70 Pa 以下であり、

前記負バイアス装置から印加される負のバイアスの電圧が、 -95 V 以下であり、

前記ターゲット材料の表面積に対する、前記パルス電源装置から印加される負のパルスの電力が、 2 W/cm^2 以上、 4.5 W/cm^2 以下であり、

前記パルスの周波数が、 600 Hz 以上であり、

前記パルスの時間が、 30×10^{-6} 秒以上、 60×10^{-6} 秒以下であり、

前記第2工程における大電力インパルスマグネトロンスパッタリングにより発生するプラズマの領域が、前記対象物を包含することを特徴とする、膜付き対象物の製造方法。

[請求項2]

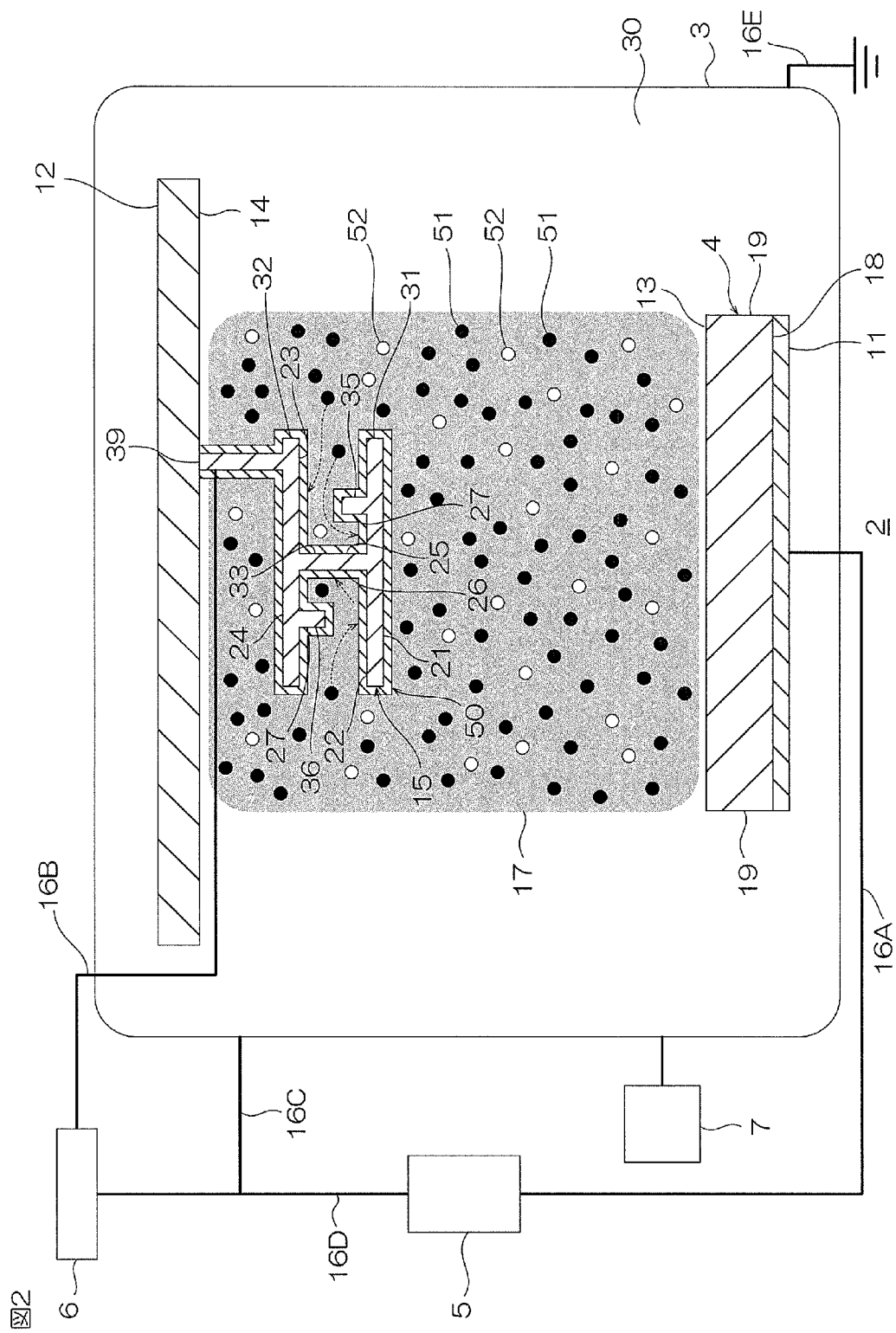
前記面は、前記対象物において、前記ターゲット材料に面する第1面に対して前記ターゲット材料の反対側に位置する第2面を有するこ

とを特徴とする、請求項 1 に記載の膜付き対象物の製造方法。

[請求項3] 前記ターゲット材料が、第 4 族～第 6 族から選択される少なくとも 1 種の元素、および／または、グラファイトであることを特徴とする、請求項 1 に記載の膜付き対象物の製造方法。

[請求項4] 前記ターゲット材料が、第 4 族～第 6 族から選択される少なくとも 1 種の元素、および／または、グラファイトであることを特徴とする、請求項 2 に記載の膜付き対象物の製造方法。

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/34 (2006.01) i

FI: C23C14/34 R

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-534750 A (APPLIED MATERIALS, INC.)	1, 3
Y	24.11.2017 (2017-11-24) paragraphs [0013]-[0077]	2, 4
Y	JP 2013-248674 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.)	2, 4
	12.12.2013 (2013-12-12) paragraph [0009]	

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒	See patent family annex.
--------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 January 2020 (22.01.2020)

Date of mailing of the international search report
04 February 2020 (04.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/045637

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-534750 A	24 Nov. 2017	US 2016/0053366 A1 paragraphs [0023]- [0087] TW 201614089 A CN 106663609 A KR 10-2017-0044174 A (Family: none)	
JP 2013-248674 A	12 Dec. 2013		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i FI: C23C14/34 R														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C14/34 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2017-534750 A（アブライド マテリアルズ インコーポレイテッド）24.11.2017 (2017 - 11 - 24) [0013]-[0077]	1, 3												
Y		2, 4												
Y	JP 2013-248674 A（三菱マテリアル株式会社）12.12.2013（2013 - 12 - 12） [0009]	2, 4												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 22.01.2020	国際調査報告の発送日 04.02.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 淳一 4G 9055 電話番号 03-3581-1101 内線 3465													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/045637

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-534750	A	24.11.2017	US 2016/0053366 A1 [0023]-[0087] TW 201614089 A CN 106663609 A KR 10-2017-0044174 A	
JP	2013-248674	A	12.12.2013	(ファミリーなし)	