

パルスアークプラズマ蒸着による高精度成膜条件の検討

竹内 久人*, 大西 直之**

Study of Precise Film Deposition Using the Pulse Arc Plasma Method

Hisato TAKEUCHI* and Naoyuki OHNISHI**

(Received September 1, 2008)

The pulse arc plasma deposition method was applied with the aim of precise coating such as optical multilayer films. The film deposition rate fluctuated at the initial stage of cathode lifetime, and was subsequently stabilized depending on the discharge condition. A 5% uniformity of film thickness was obtained on the center area with a diameter of about 16~18 mm, which is 50~60% of APG anode diameter. Magnetic deflection of the plasma beam effectively reduced the number of droplet particles, which is originally smaller compared with the conventional arc plasma method.

Keywords: pulse arc plasma deposition, arc plasma gun, thin film

1. 結 論

パルスアークプラズマ蒸着とは真空アーク放電を基本原理とする成膜法である。円筒状のアノード（陽極）と、その内側に配置した薄膜材料であるカソード（陰極）の間でパルスアーク放電を発生させ、カソード材料を熔融、プラズマ化する。放電によって生ずる磁場からローレンツ力を受けてアノード前方へ引き出されたプラズマは基板に到達し、薄膜を形成する。

パルスアークプラズマ蒸着は作動ガスが不要であるため、スパッタ蒸着と比べて高真空中での成膜が可能である。また、アノード・カソードの同軸配置を有する為に、従来の真空アーク蒸着法と比べてドロップレット（直径数十nm以上の粒子・液滴）を低減できる効果がある¹⁾。さらに、1回のパルス放電によるカソード蒸発量は微小であるため、シャッター機構を用いずに放電回数により膜厚を制御し、小型でシンプルな構成でありながら極薄積層膜などの成膜が行える利点を有する。

パルスアークプラズマ蒸着の応用として、機械的特性に優れるアモルファスカーボン膜の成膜²⁾や新しい合金薄膜の探索を目的としたコンビナトリアル・アークプラズマ蒸着³⁾、基板上への金属微粒子分散手段として

の適用⁴⁾などが行われている。しかし、光学薄膜などの高精度成膜への本手法の適用は行われていない。

著者等はパルスアークプラズマ蒸着法の高精度光学薄膜への応用を目的として、各種成膜条件により得られた薄膜の特性について検討を行っている。本報告では薄膜の幾何学的な精度、すなわち基板面内の膜厚の均一性および積層方向の成膜速度の安定性について評価した結果について述べる。

2. 実験方法

アルバック（株）製のアークプラズマガン APG1000（以下 APG）を蒸着源としたパルスアークプラズマ蒸着装置を製作した。図 1 に APG の断面構造および回路構成の概要を示す。直径 30mm の円筒状アノードの中心にカソードが配置され、蒸発したカソード材料は図中右手方向のアノード開口部から引き出される。

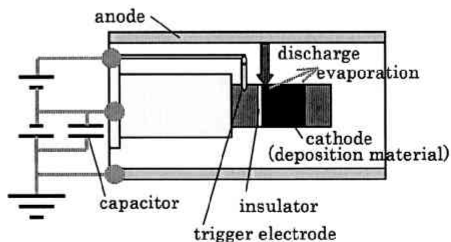


Fig.1 Electric circuit setup of arc plasma gun (APG).

*機械工学専攻大学院生 (Graduate student, Mechanical Engineering)

**機械工学科 (Department of Mechanical Engineering)

蒸着装置の外観と成膜チャンバー内の配置を図 2 および図 3 に示す。APG と基板の配置は、図 3 のように APG1 台を基板の正面に配置した方式（以下、直入射）と、APG2 台をガンの中心軸が基板に対して 30 度となるように配置する方式（以下、斜入射）の双方を用いた。アノード先端から基板中心までの距離は直入射で 156mm、斜入射で 87mm とした。この距離はチャンバ一寸法の制約にもとづく。装置の構造上、2 種類の材質を同時に成膜する場合は 2 台の APG を用いるため斜入射の配置が不可欠となる。また後述するように、これら 2 種類の配置とは別に、ドロップレットの除去を目的としてチャンバー内に特殊なヨークを設置し、磁場によりプラズマを偏向させる装置構成での成膜も行った。

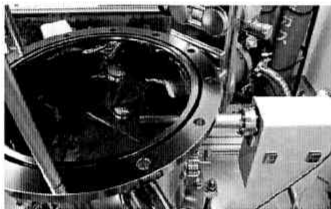


Fig.2 Deposition chamber and APG.

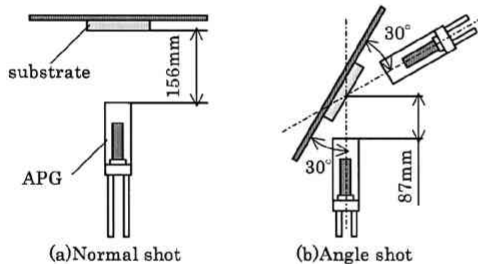


Fig.3 Arrangement of APG and substrate.

カソード材質には Ni（ニッケル）、Mo（モリブデン）、C（炭素）を用い、放電設定電圧 70 V、コンデンサー容量 8800 μ F、放電周期 1.0 pulse/sec として各カソード材質の単層膜および Ni/C 多層膜の成膜を行った。成膜開始前の真空度は 1.0×10^{-4} Pa 以下、成膜時の真空度もほぼ同等である。基板にはパイレックスフロートガラス（80×30×5mm）およびシリコンウェハーを用いた。

成膜した試料は斜入射 X 線反射率測定を行い、得られた角度反射率曲線のプロファイル・フィッティングにより膜厚を解析した。これにもとづいて膜厚分布の均一性と成膜速度の安定性について評価を行った。膜厚分布の急峻な試料については、可視光の透過率にもとづいて膜厚分布を評価した。また、走査電子顕微鏡（SEM）によるドロップレットの観察および透過電子顕微鏡（TEM）による膜断面構造の評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 成膜速度の安定性

図 4, 5 は透過電子顕微鏡で観察した Ni/C 多層膜の断面構造（断面 TEM 像）である。多層膜の設計値は積層周期 5nm、積層数 10 周期である。事前に推定した成膜速度にもとづき、1 層あたりのパルス放電回数を Ni で 132 パルス、C で 438 パルスとして成膜を行った。低倍率による観察結果（図 4）からは、この範囲においては平滑な薄膜が均一に成膜されていることがわかる。高倍率で観察した結果（図 5）では、明瞭な層境界を持つ 10 周期の多層膜が形成されていることが確認できるが、積層周期には乱れが生じている。Ni の膜厚が 4nm 程ではほぼ一定であるのに対し、C の膜厚は第 1 層目から 3 層目にかけて著しく減少し、4 層目からは比較的安定していることがわかる。これは成膜中に成膜速度が変動していることを示している。パルスアークプラズマ蒸着においては膜厚を放電パルス数で制御しているため、1 回のパルス放電でカソードから蒸発する物質量が変動しているものと考えられる。

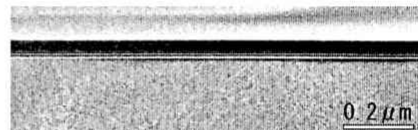


Fig.4 TEM image of a cross section of Ni/C multilayer film.

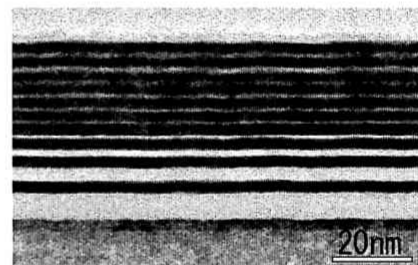


Fig.5 Magnified TEM image of the Ni/C multilayer film.

前述したように、APG には円柱状に加工した蒸着材料をカソードとして使用し、放電による熔融・蒸発に伴ってカソードは徐々に消耗していく。そこで、カソードの新規使用開始時から 500～3000 パルスの成膜と膜厚測定を繰り返し行った。図 6 はその結果にもとづき、膜厚から推定される成膜速度と累積放電回数との関係を示したものである。Ni、Mo、C の 3 種類のカソードで成膜を行った場合の一例を示している。いずれの材質においてもカソード使用開始初期の成膜速度（1 パルスあたりの蒸着量）が変動し、その後は比較的安定する傾向が見られるが、特に C において初期の変動が著しいことがわかる。各材料の成膜速度は、それぞれ

の融点および沸点にほぼ反比例していると考えられる。なお、蒸着量の大きいNiカソードでは消耗が早く15000パルス程度で使用不能となったが、その寿命の終盤において再び蒸着量が不安定となる傾向が見られた。図7は使用前後のNiカソードの外観である。円筒形状のカソードの側面に比べてエッジ部分の消耗が目立ち、特にカソード基部の絶縁碍子と接する側のエッジ（図中矢印側）が著しく消耗している。平板状のカソードを使用する通常のアークプラズマ蒸着では放電の起点（アークスポット）はカソード全面のランダムな位置で発生すると考えられているが⁶⁾、本研究の方式においては、カソードの使用初期における放電ではエッジ部分にアークスポットが発生する確率が高く、エッジ部分の消耗後にカソード全面からの放電に移行するため、初期において成膜速度が大きく変動するものと推測される。カソード形状の改良などによってこの特性を改善できる可能性がある。

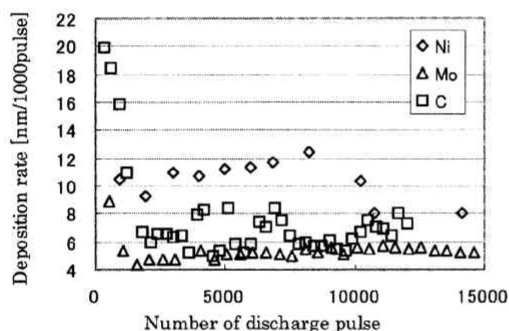


Fig.6 Relation between number of discharge pulse and the deposition rate.

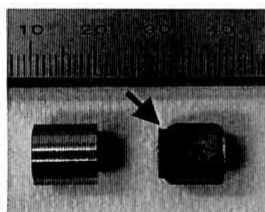


Fig.7 Ni cathode column after 15000 shot discharge, compared with the new one.

3.2 膜厚分布の均一性

図8と図9は、それぞれ直入射および斜入射で成膜したNiの膜厚分布である。横軸の原点は基板中心（図3、APGの中心軸と交わる点）を示す。膜厚はそれぞれの分布における最大値を100として表示した。直入射では、膜厚分布はAPG中心軸にほぼ対称となり、斜入射では膜厚最大となる位置がガン側に変位している。すなわち、中心軸から外側に離れるほど、また中心軸に沿って遠方になるほど膜厚が低下する。このことか

ら、熔融・蒸発しプラズマ化したカソード物質がアノード先端口から一定の広がり角で前方に引き出されていることがわかる。いずれの配置においても基板周辺に向かって膜厚は低下するが、最大膜厚に対して膜厚が95%まで低下する領域の直径は、直入射で16mm、斜入射で18mm程度である。使用したAPGのアノード口径は約30mmであり、本実験の配置においてはその50~60%程度の直径の領域でほぼ均一な膜厚が得られていることになる。

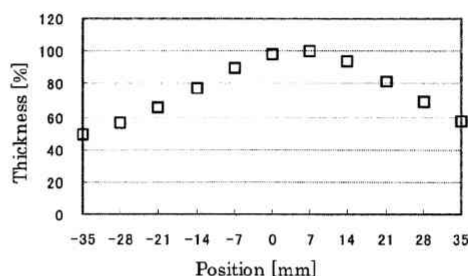


Fig.8 Thickness distribution of a Ni film across the substrate, obtained by the "normal shot".

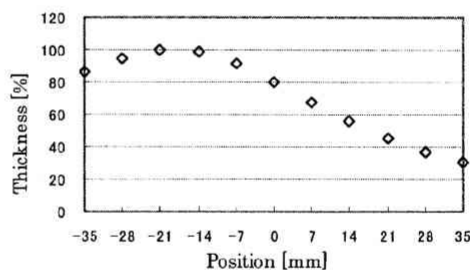


Fig.9 Thickness distribution of a Ni film across the substrate, obtained by the "angle shot".

3.3 磁場偏向によるドロップレット除去

図10は図4、図5と同じNi/C多層膜試料の異なる場所で観察した断面TEM像である。異物の存在による多層膜の欠損が生じているが、下層の膜が正常に形成されていることから、異物は成膜途中で混入したことがわかる。TEM観察においてはまれにこのような欠陥が認められた。本研究で使用する同軸配置のパルスアークプラズマ蒸着においても少量のドロップレットが発生することが知られており¹⁾、これらの欠陥もドロップレットによるものと考えられる。実際にNi単層膜表面のSEM観察を行った結果、ドロップレットと考えられる直径1μm以上の粒子が、最も多い領域では600×450μmの観察範囲内に30個程確認された。そこで、ドロップレット除去のため、チャンバー内に永久磁石とヨークを設置し、磁場によりプラズマをAPG中心軸

から偏向させた状態（以下、磁場偏向）で成膜を行った。

図 11 は磁場偏向によりNiを成膜中の様子であるが、プラズマがほぼ 90 度偏向していることがわかる。質量の大きな粒子や中性粒子は磁場偏向を受けないため、ドロップレットを含まないプラズマ状のカソード物質のみが基板に到達する⁹⁾。実際にSEM観察の結果では直径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の数は約 10 分の 1 に低減された。

一方、図 11 からプラズマが偏向すると同時に収束している様子がわかる。図 12 に可視光の透過率より求めた膜厚分布を示す。膜厚分布は図 4、5 に比べて急峻であり、中心部から直径 20mm 程の範囲にしか成膜されていない。これは磁場偏向を用いない場合の数分の一以下である。（成膜範囲の形状が非対称となっているのはチャンパー外部の磁場による影響である。）したがって、ドロップレットを低減した上で均一な膜厚分布を得るためには、永久磁石やヨークの配置を再検討し、プラズマの広がりやを適切に制御する必要がある。また、SEM 観察で得られたドロップレット量はカソード材質によっても異なっており、融点の低い材質においてより多くのドロップレットが発生する傾向が認められた。このことから、カソード材質に応じて適切なパルス放電条件（放電電圧・電荷量）を設定することによりドロップレットの発生そのものを低減できる可能性が示唆される。

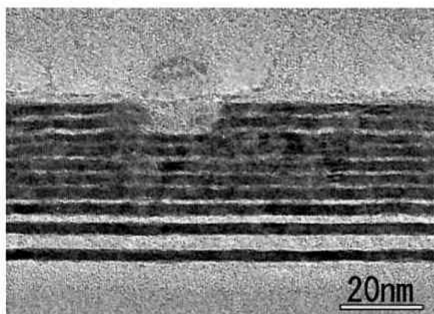


Fig.10 A defect of the multilayer film caused by a "droplet" particle.



Fig.11 Deposition of Ni by magnetically deflected plasma.

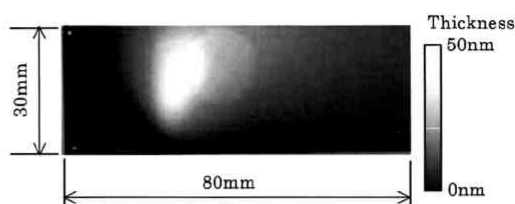


Fig.12 Thickness distribution of a Ni film obtained by the deflected plasma.

4. 結 論

高精度光学薄膜への応用を目的としてパルスアークプラズマ蒸着による Ni, Mo, C 薄膜（単層膜・多層膜）の成膜を行い、膜厚分布の均一性等について評価を行った。これらにより以下の結論を得た。

- 1) カソードの消耗に伴い成膜速度、すなわち 1 パルスあたりの蒸着量は変動する。カソードの材質によらず、初期に大きな変化を示す傾向があり、特に C で著しい。
- 2) 膜厚変化が 5%以内となる領域は直入射配置で直径約 16mm、斜入射で直径約 18mm、アノード口径の 50~60%程度である。
- 3) 同軸配置の電極構成においてもドロップレットが発生するが、磁場によるプラズマ偏向を用いることで約 10 分の 1 に低減することが可能である。
- 4) 磁場偏向を行った場合はプラズマが収束し、成膜範囲は数分の一以下に狭くなる。

今後は、磁場偏向時の成膜範囲の広域化や成膜速度の安定するカソード形状、カソード材質に適した放電条件等を検討していく必要がある。

本研究は科研費基盤研究(C)18560117 および私立大学ハイテクリサーチセンター整備事業の助成を受けた。

参 考 文 献

- 1) 山本・阿川・原・茶谷原・堀野・藤井, アークプラズマガン (UHV 環境下での極薄膜成膜), ULVAC Technical Journal, No.49 (1998), 9.
- 2) 堀越・平田, 真空アーク蒸着法による均質アモルファスカーボン膜の高速合成, 精密工学会誌, 73-4 (2007), 470.
- 3) 山内・秦・桜井・下河辺, ガラスレンズ成形金型材料用アモルファス合金のコンビナトリアル探索, 精密工学会誌, 74-3 (2008), 252.
- 4) 阿川・柴・齋藤・山口・松浦・鈴木・原・中野・塚原・村上, 「アークプラズマガンによるナノ薄膜, ナノ粒子の形成について」, ULVAC Technical Journal, No.65 (2006), 1.
- 5) 新野・福富, 真空アーク蒸着法によるコーティング技術, 溶接学会誌, 54-6 (1985), 352.