

## 研究論文

磁気フィルタ型陰極アークプラズマによる  
ダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成豊橋技術科学大学 滝川浩史, 泉喜久夫  
榎原建樹Deposition of Diamond-Like Carbon Film  
Using Magnetically Filtered Cathodic-Arc-PlasmaHirofumi TAKIKAWA, Kikuo IZUMI,  
Tateki SAKAKIBARADepartment of Electrical and Electronic Engineering,  
Toyohashi University of Technology

## Abstract

A T-shaped magnetically-filtered-cathodic-arc-deposition (T-FAD) system was developed. The cathodic arc plasma was magnetically bended 90 degree and transported to the process room. The droplets were geometrically guided to and collected at a specially arranged gathering pocket. Using this system, diamond-like carbon (DLC) film was prepared. The system was compared with unfiltered arc system, shielded arc system and straight type FAD (S-FAD) system. The principal results were as follows. (1) Strong magnetic field enabled dense plasma extraction from the plasma generation room, although it brought higher arc voltage. (2) When a negative bias was applied to the substrate table, the radiation intensity of the plasma increased. (3) Red-hot droplets came out to the process room in case of S-FAD. (4) DLC films prepared by T-FAD were comparably adhered well to the substrate. (5) The number of droplets was two digit fewer than those of other methods.

**Keywords:** Cathodic arc, Magnetic plasma transportation, DLC film, Number of droplets

## 1. はじめに

真空中におけるアーク放電の陰極点は極めて活性であり、この陰極点は放電を維持するための電子を放出するとともに、陰極材料の高エネルギーイオンを放出する。このため、真空アーク放電は、真空アーク蒸着法、陰極アーク蒸着法 (Cathodic Arc Deposition)、あるいはアークイオンプレーティング法と呼ばれる薄膜合成法として工業的に利用されている。しかしながら、真空アークの陰極点からは、数十ミクロンからサブミクロンの大きさの陰極材料微粒子 (ドロップレット) も放出される。このドロップレットが生成膜に付着すると、生成膜の膜質を低下する原因となる。従って、真空アーク蒸着法においては、いかに生成膜上のドロップレットを除去するかが重要な問題であり、解決すべき技術的課題である。

真空アーク蒸着において、ドロップレットの発生を抑制する手法や、ドロップレットの生成膜への付着を防止する手法は実に様々なものが開発されている<sup>1)</sup>。中でも、最も効果的にドロップ

レットを除去する手法として磁気フィルタ法がある。フィルタード・アーク・デポジション (Filtered Arc Deposition) の頭文字をとって、一般に FAD (ファド) と呼ばれている。ここでいうフィルタとは、ドロップレットを除去 (フィルタリング) するという意味である。この FAD は、陰極アーク発生部と成膜プロセス部とを別々にし、陰極アーク発生部で発生したプラズマを、磁界を利用して成膜プロセス部へ輸送するものである。プラズマの輸送過程でドロップレットを装置壁へ付着させて除去する。

ドロップレットの抑制は、特にダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon; DLC) 膜の合成において重要な課題である。DLC 膜合成の場合、陰極には黒鉛を用いる。現在工業的に利用されているチタン (Ti) やクロム (Cr) 陰極の場合、放出されるドロップレットは液体状のものがほとんどである。しかしながら、黒鉛陰極の場合、黒鉛の融点が高いため、固体状のドロップレットがほとんどである。液体状のものであれば装置内壁に容易に付着するが、固体状のものは装置内壁で跳ね返る。その結果、陰極アーク発生部とプロセス部とを円筒ダクトで接続するような従来の FAD では、黒鉛ドロップレットはダクト内壁で繰り返し跳ね返り、プロセス部へ侵入してしまうことになる。そこで、本研究では、ドロップレットを積極的に捕集する機構を具備した FAD 装置、T 字形状 FAD (T-shape FAD; T-FAD) を開発した。本論文では、従来法の一つである直線状 FAD (Straight FAD; S-FAD)<sup>2)</sup> と新開発の T-FAD を用いて DLC 膜を合成し、プラズマ輸送特性を把握するとともに、ドロップレット削減効果を評価する。

## 2. 磁気フィルタ型真空アーク蒸着装置

電磁コイルを直線上に配置した直線状磁気フィルタ真空アーク蒸着装置を Fig. 1 に示す。同装置は、アークプラズマ発生室と成膜プロセス室とを接続したものである。アーク発生室 (220 mm $\phi$  × 220 mm) には、黒鉛 (C) 陰極 (直径 64 mm) と半円錐状の水冷却銅製 (Cu) 主陽極 (入口径 150 mm, 出口径 80 mm, 長さ 50 mm) とを配置した。プロセス室は SUS304 製の円筒型真空チャンバ (400 mm $\phi$  × 600 mm) とした。アーク発生室とプロセス室との間は 120 mm $\phi$  のダクトで接続した。アーク放電を安定して持続させるため、陰極背後に Nd 合金磁石を配置し、陰極表面方向を N 極とした。陰極表面における中心磁束密度は 3.5 mT とした。また、プロセス室自体 (真空チャンバ) も陽極と同じ電位になるようにした。従って、この真空チャンバ自体は副陽極として働くことになる。

アーク発生室からプロセス室までプラズマを輸送するために、 $C_1$ 、 $C_2$ 、および  $C_3$  の 3 つの電磁コイルを同軸上に配置した。電磁コイルの極性は、全ての電磁コイルに関し、基板方向 (プラズマの輸送方向) を N 極とした。基板は陰極から 710 mm の位置に配置した。基板固定台の大きさは直径 100 mm の円盤とした。基板から陰極寄り 100 mm の位置に、イオン電流

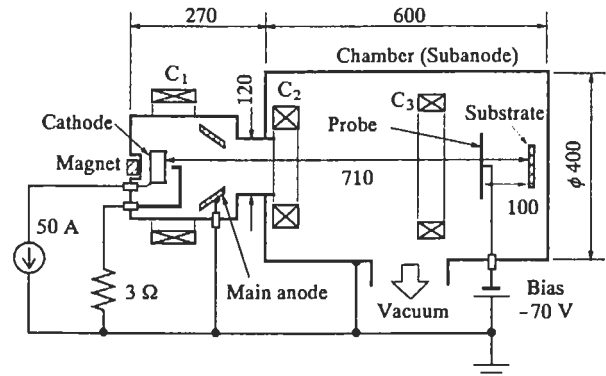


Fig. 1. Straight-shape filtered arc deposition (S-FAD) system.

を把握するための円盤状プローブ (130 mm $\phi$ , 背面絶縁) を配置した。プローブには接地陽極を基準として -70 V のバイアス電圧を印加し、そこに流れる電流を計測した。なお、このプローブは成膜時のシャッタの役割も果たしている。

Fig.2 に、新開発の T-FAD 装置を示す。同装置は、アークプラズマ発生室とプロセス室とを T 字形状管 (T 字管) で接続したものである。アークプラズマ発生室は S-FAD のものと同様である。発生したプラズマは T 字管において直角に曲げられ、プロ

セス室へ輸送される。一方、陰極点から放出されるドロップレットは放出点から直線的に運動する性質を持つ。そのため、陰極から発生したドロップレットは、T 字管の陰極と対向する位置に設けられた反射板 (Reflector, リフレクタ) に衝突する。T 字管本体とリフレクタとによって陰極から遠ざかるほど幾何学的空間が狭まるようにしてあるため、ドロップレットは逆戻りすることはない。また、リフレクタで跳ね返ったドロップレットは、リフレクタの反対側に設けた捕集室 (End pocket) に溜まる。捕集室内には、ドロップレットの運動エネルギーを吸収するための緩衝材を入れた。T-FAD の場合、プラズマの輸送に 4 つの電磁コイルを用いた。電磁コイルの磁界の極性は、全ての電磁コイルに関し、基板方向 (プラズマの輸送方向) を N 極とした。基板配置位置は、幾何学的に陰極から 710 mm の距離とした。すなわち、S-FAD の場合と同じ距離である。基板の前方 100 mm の位置に S-FAD の場合と同じ円盤状プローブを配置した。

アーク電源には、溶接用電源 (ダイヘン社製, インバータアルゴ 300, 定格電流 300 A, 定格負荷電圧 35 V, 開放電圧 65 V) を使用した。実験手順は次のとおりである。チャンバ内を  $10^{-3}$  Pa 台まで排気した後、モリブデン (Mo) 製のトリガ電極を用いた間接接触点弧法によって、陰極-陽極間にアークを発生させた。アーク電流は直流 50 A とした。アーク発生後、排気バルブを調整してプロセス室内の圧力が 0.02 Pa となるようにした。実験では、まず、各電磁コイルに流す電流の大きさを変えてプラズマの輸送状況を把握した。次に、DLC 膜を生成し、生成膜の表面様相を光学顕微鏡で観察し、ドロップレットの付着状況を評価した。また、生成膜の膜厚を段差計 (小坂研究所, HIPOS ET-30) で計測し、成膜速度を算出した。C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, および C<sub>3</sub> の磁束密度を変化させて、イオン電流を計測した。基板の外部加熱は行わなかった。

なお、以降、本論文では、磁束密度は電磁コイル中心における値で示し、アークプラズマ発生室からプロセス室方向へ向かう方向 (N 極) を正の磁束密度とする。また、例えば、記号 B<sub>C1</sub> は電磁コイル C<sub>1</sub> の中心磁束密度を示す。

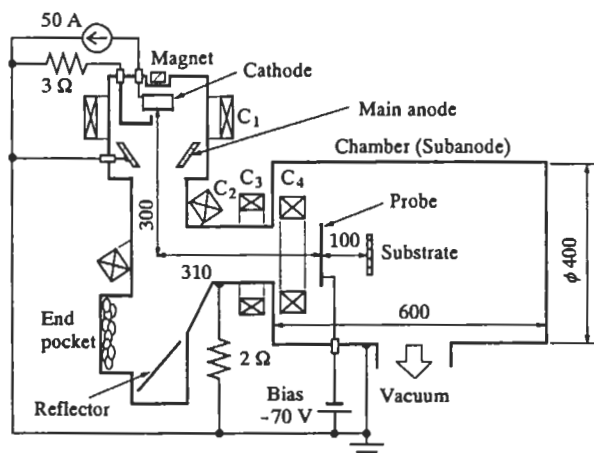


Fig. 2. T-shape filtered arc deposition (T-FAD) system.

### 3. 実験結果および考察

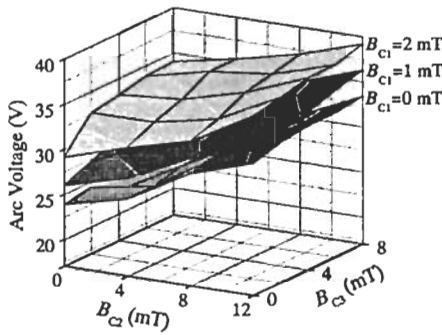
#### 3.1. アークおよびプラズマ輸送特性

アークプラズマ発生室におけるアーク放電は外部磁界の影響を受け、放電電圧（アーク電圧）が変化する。また、プロセス領域で得られるイオン電流も磁界によって変化する。そこで、まず、安定にアーク放電が持続する電磁コイルの条件およびその際のイオン電流を把握することにした。

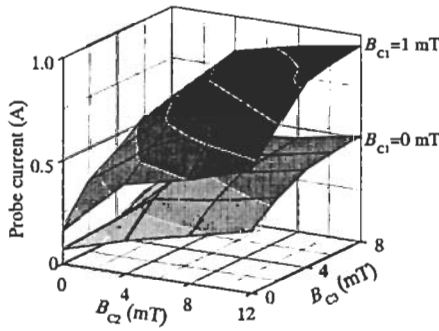
Fig. 3 に S-FAD の場合のアーク電圧（陰極基準）およびプローブ電流を示す。プローブ電流はイオン電流に相当すると考えてよい。アーク電圧は、アークプラズマ発生室へ磁界を印加している  $C_1$  の磁束密度を増加させると、急激に高くなる。これは、 $C_1$  の磁束密度が高くなると、アークプラズマ発生室内でプラズマが収縮するため、主陽極に到達する電流が減少するからである。アーク電圧は  $C_2$  の磁界にも多少依存し、磁束密度が増加するとアーク電圧が上昇する傾向にある。これは、 $C_2$  の配置位置が主陽極に近いからである。アーク電圧は  $C_3$  の磁界にはあまり依存しない。なお、使用した電源はおよそ 35 V 程度以上で連続運転が困難となる。従って、連続的に運転する場合、Fig.1(a) から、 $C_1$  の磁束密度  $B_{C1}$  を 1 mT 以下にしなければならないと判断できる。

一方、S-FAD の場合のプローブ電流も、 $C_1$  の磁界に強く依存することがわかる。また、 $C_2$  および  $C_3$  の磁界にも依存しているが、磁束密度が高くなると飽和する傾向にある。

Fig. 4 に T-FAD の場合のアーク電圧およびプローブ電流（イオン電流）を示す。なお、 $C_4$  はガイド的役割を果たす磁界を発生するためのものであるため、その値は 2 mT 一定とした。まず、ア

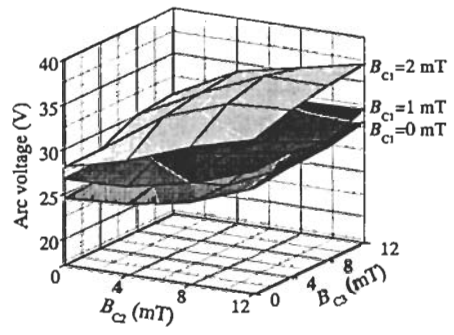


(a) Arc voltage

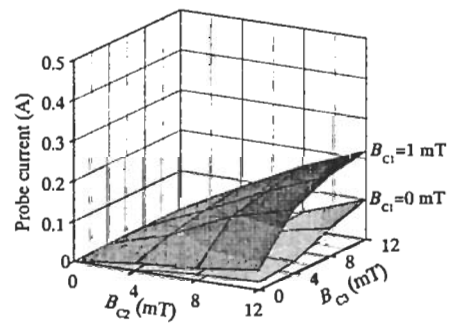


(b) Probe current

Fig. 3. Arc voltage and probe current of S-FAD as a function of magnetic flux densities of electromagnetic coils.



(a) Arc voltage



(b) Probe current

Fig. 4. Arc voltage and probe current of T-FAD as a function of magnetic flux densities of electromagnetic coils.  $B_{C4}=2$  mT.

ーク電圧を見てみると、S-FAD の場合と同様に、 $C_1$  の磁界に強く依存していることがわかる。また、 $C_2$  および  $C_3$  の磁束密度を増加させると、アーク電圧が増加する傾向がある。 $C_2$  および  $C_3$  の磁束密度を増加させると、アークプラズマ発生室へもそれらの磁束が影響を及ぼすためであると考えられる。なお、T-FAD の場合も、S-FAD の場合と同様な電源の制約から、 $C_1$  の磁束密度  $B_{C1}$  を 1 mT 以下にしなければならないと判断できる。

次に、T-FAD の場合のプロープ電流について見てみる。プロープ電流も、アーク電圧と同様に、 $C_1$  の磁界に強く依存している。また、 $C_2$  および  $C_3$  の磁界に対しては、磁束密度を増加させると、プロープ電流が大きくなるものの、磁束密度が高くなりすぎると飽和傾向にある。これは、 $C_2$  および  $C_3$  がプラズマを曲げる役割を担っているため、適切な磁束密度範囲ではプラズマがその分誘導されるものの、アークプラズマ発生室から引出されるプラズマの量以上には輸送できないことを意味している。

### 3.2. S-FAD の引出し口におけるプラズマ様相

S-FAD において、磁界によるプラズマ輸送を視覚的に把握するため、アークプラズマ発生室とプロセス室との接続口近傍におけるプラズマの様相を観察した。なお、一般に DLC 膜を成膜する際、基板にバイアスを印加する。そこで、基板固定台に印加するバイアスを、バイアスなし（浮遊バイアス）、陽極と短絡（陽極電位、接地電位）、および陽極を基準として  $-70$  V、と変化させて様相を観察することにした。一般に、バイアス  $-80$  V 程度で最も硬い DLC 膜が得られる<sup>3)</sup>。観察時の条件およびそれを簡単に示すプロセス番号を Table 1 にまとめた。#S\_1~#S\_3 は磁界を印加していない場合、#SB4~#SB6 は磁界を印加した場合である。なお、バイアスを  $-70$  V とした場合、アークプラズマ発生室に磁界を印加するとアークが不安定になったため、 $C_1=0$  mT とした。

プラズマの様相を Fig. 5 に示す。まず、磁界を印加していない場合の様相 ((a) #S\_1, (b) #S\_2, (c) #S\_3) を見てみる。図(a) #S\_1 から、磁界が印加されていなくても、プラズマはプロセス室に吹き出している様子がわかる。図(b) #S\_2 から、基板固定台を陽極電位とすると、図(a)と比べて引出し口近傍のプラズマがわずかに薄くなっている。これは、基板固定台も陽極として働くためプラズマが基板固定台まで拡散するためであると考えられる。更に、図(c) #S\_3 では、他と比べて

Table 1. Process conditions of DLC film deposition.

System	Substrate potential from grounded anode	Magnetic flux density (mT)				Process No.
		$B_{C1}$	$B_{C2}$	$B_{C3}$	$B_{C4}$	
S-FAD	Float ( $-7$ V)	0	0	0	—	#S_1
	Anode (0 V)	0	0	0	—	#S_2
	Bias $-70$ V	0	0	0	—	#S_3
	Float ( $-21$ V)	1	8	2	—	#SB4
	Anode (0 V)	1	8	2	—	#SB5
	Bias $-70$ V	1	8	2	—	#SB6
T-FAD	Float ( $-27$ V)	1	12	8	2	#TB1
	Anode (0 V)	1	12	8	2	#TB2
	Bias $-70$ V	1	12	8	2	#TB3

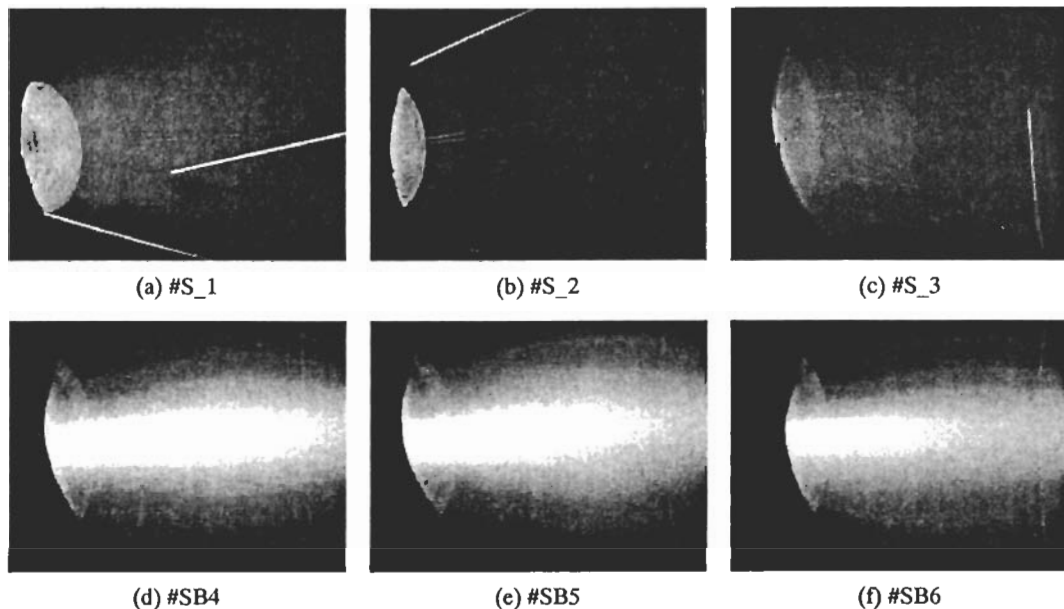


Fig. 5. Photographs of S-FAD plasma extracted from arc plasma generation room.

プラズマの発光が白っぽくなっている。これは、基板にバイアスを印加することで電子が反射されるため、プラズマの内部状態が多少変化したことを示している。このような傾向は磁界を印加した場合 (d) #SB4, (e) #SB5, (f) #SB6) でも同様であった。ただし、磁界によってプラズマが収縮しているため、プラズマの発光は磁界を印加していない場合より強い。

ドロップレットに関しては、Fig.5 のどの場合もプラズマ引出し口から赤熱した微粒子が飛び出してきている。Fig.5 中の白い線が赤熱したドロップレットの軌跡である。ドロップレット飛び出しは目視でも確認した。このことから、S-FAD で生成した膜上にはある程度のドロップレットが存在すると予想できる。

### 3.3. 生成膜の表面様相およびドロップレット削減効果

成膜時のプロセス条件は Table 1 に示した通りとした。シリコン (Si) (100)基板に生成した膜の表面を光学顕微鏡 (Zeiss 製, Axiophot) で観察した結果の一例を Fig. 6 に示す。比較の

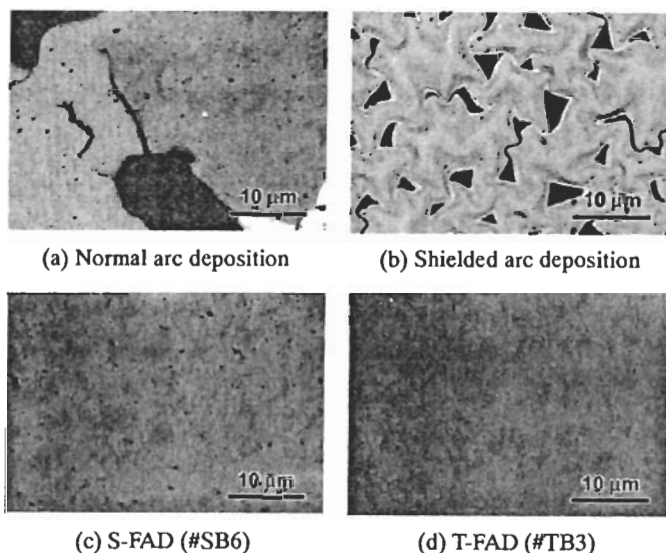


Fig. 6. Photographs of surface morphologies of DLC films prepared on Si substrate by various methods.

ため、通常法およびシールド法<sup>4)</sup>で生成した膜の写真も示す。これらの膜は小型の装置<sup>5)</sup>で生成したが、他の条件は同じとした。同図から、通常法およびシールド法の場合の膜は剥離しているが、FADの場合は剥離が生じていないことがわかる。DLC膜の剥離の様相は、通常5つのモードに分類される<sup>6)</sup>。〔モード1〕局部的波模様、〔モード2〕全面しわ模様、〔モード3〕しわ・亀裂混合模様、〔モード4〕薄片状剥落、〔モード5〕水泡状剥離である。各種の条件で生成した膜の密着・剥離状態をTable 2にまとめる。S-FADおよびT-FADの場合、Si基板には比較的良好に密着していた。しかし、同じ条件でも、モリブデン(Mo)やガラス基板の場合には剥離している場合がほとんどである。磁界を印加したS-FADで剥離している場合でも、T-FADでは剥離していない場合がある。この点の解明は今後の課題である。

Table 3に、膜表面に付着したドロップレット数をまとめた結果を示す。Si(100)基板に3min間成膜した場合の結果である。S-FADの場合、通常法よりはドロップレット数が少なく、シールド法とほぼ同程度である。しかしながら、通常法、シールド法、およびS-FADと比べると、T-FADの場合のドロップレット数はほぼ2桁減少している。

Table 2. Adhesion morphology of DLC films deposited on various substrates for 3 min: Mode 1, buckling wave; Mode 2, wrinkling delamination; Mode 3, cracking after bucking; Mode 4, flaking; Mode 5, blistering.

System	Process No.	Si (100)	Mo	Soda glass
Normal	-	Mode 4	Well adhered	Mode 4
Shielded	-	Mode 2	Mode 2	Mode 2
S-FAD	#S_1	Well adhered	Mode 2	Mode 1
	#S_2	Well adhered	Well adhered	Mode 1
	#S_3	Well adhered	Well adhered	Mode 2
	#SB4	Mode 2	Mode 4	Mode 3
	#SB5	Mode 2	Mode 4	Mode 3
	#SB6	Mode 2	Mode 4	Mode 2
T-FAD	#TB1	Well adhered	Mode 2	Mode 2
	#TB2	Well adhered	Mode 1	Mode 2
	#TB3	Well adhered	Well adhered	Mode 2

Table 3. Number of droplets on film and process conditions (Si substrate).

System	Process No.	Arc voltage (V)	Substrate potential or bias from anode (V)	Substrate temperature after 3 min (°C)	Deposition rate on Si (nm/min)	Number of droplets (0.1 mm <sup>2</sup> /3 min)
Normal	-	21	-4	65	42	4,800
Shielded	-	23	-7	35	13	1,400
S-FAD	#S_1	24	-7	25	11	1,200
	#S_2	24	0	30	10	1,300
	#S_3	25	-70	30	12	1,100
	#SB4	31	-22	40	57	1,500
	#SB5	31	0	161	43	1,600
	#SB6	31	-70	45	55	1,400
T-FAD	#TB1	31	-27	30	13	40
	#TB2	31	0	70	11	50
	#TB3	31	-70	30	13	40

また、Table 3 には、成膜時のアーク電圧、陽極を基準とした基板固定台電位（接地の場合は 0 V、負バイアスは -70 V）、3 min 後の基板温度、および成膜速度も示した。注目すべき点は、磁界を印加した S-FAD および T-FAD の場合、基板固定台を陽極とすると（#SB5, #TB2 の場合）基板温度が高くなることである。これは、基板固定台への電子の流入による過熱に起因すると考えてよい。更に、S-FAD の成膜速度は、磁界を印加した場合、磁界を印加していない場合の 4~5 倍になる。一方、ドロップレット数はあまり変わらない。このことから、S-FAD において、磁界を用いてプラズマを輸送することによって成膜速度を改善できるものの、基板へ到達するドロップレット数削減できないことがわかる。

#### 4. まとめ

T 字型形状のドロップレットフィルタ機構を具備した磁気フィルタ型真空アーク蒸着装置（T-FAD）を開発し、DLC 膜の生成を行った。T-FAD および直線状磁気フィルタ装置（S-FAD）のプラズマ輸送特性を把握した。更に、生成膜に関し、通常型、シールド型および S-FAD との比較を行った。本論文で得られた主要な結果を以下に示す。

- (1) アーク発生室に印加する磁界を強くすると、プラズマの引出しが効率的になるものの、アーク電圧が上昇する。
- (2) 基板固定台の電位によって、プラズマの様相が変化する。
- (3) S-FAD の場合、プラズマ引出し口においてドロップレットが飛び出ているのを目視で確認できる。
- (4) 生成膜は剥離する場合が多いものの、T-FAD で成膜した膜は比較的良く付着している。
- (5) T-FAD で生成した膜上のドロップレット数は、他の手法と比べて 2 桁少ない。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金、伊藤光学工業株式会社、および日新電機株式会社の援助を受けて行われた。

#### 参考文献

- 1) R. L. Boxman, D. M. Sanders, and P. J. Martin (Eds.): Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications, Noyes Publications, New Jersey, (1995)
- 2) 池田・泉・宮野・日比・滝川・榊原：「真空アークプラズマの磁気輸送とドロップレット削減効果」, プラズマ応用科学, 8, 80 (2000)
- 3) P. J. Martin, A. Bendavid, H. Takikawa: "Ionized plasma vapor deposition and filtered arc deposition; processes, properties and applications", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 2351 (1999)
- 4) R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa, and T. Sakakibara: "Preparation of metal nitride and oxide thin films using shielded reactive vacuum arc deposition", *Vacuum*, 59, 159 (2000)
- 5) R. Miyano, M. Nagayama, H. Takikawa: "Ion energy measurement in shielded vacuum arc with graphite cathode", *Trans. IEE Jpn.*, 120-A, 724 (2000)
- 6) 滝川・武富・榊原：「真空アーク蒸着法を用いたダイヤモンドライクカーボン膜の生成とその表面形状」, 電学論A, 113, 654 (1993)