

第119回講演大会

講演要旨集

2009年**3月16**日(月)~**18**日(水)
山梨大学 甲府キャンパス



社団法人 表面技術協会
The Surface Finishing Society of Japan

真空アーク蒸着装置の開発と機能性薄膜合成

豊橋技術科学大学 滝川浩史

キーワード〔真空アーク蒸着, フィルタードアーク, 機能性薄膜, ダイヤモンドライクカーボン〕

1. はじめに

機能性薄膜の形成手法は、ウェットプロセスとドライプロセスとに大別でき、後者はさらに化学蒸着法（CVD法）と物理蒸着法（PVD法）とに分類される。もちろん、どちらの分類が適切か曖昧なものや、ハイブリッド的に用いられる方法もある。真空アーク蒸着法は、PVD法の一つであり、更に細かく言えば、PVD法のうちのイオンプレーティング法の代表的手法である。真空アーク放電によって発生する高エネルギーの固体蒸発イオンを利用するという特徴を持つ⁽¹⁾⁽⁶⁾。

真空アーク蒸着法は、20年ほど前から機能性保護膜形成用として利用され出した。同法は、真空アーク蒸着法、アークイオンプレーティング（AIP）法（神戸製鋼）、マルチアークPVD（日新電機）などと呼ばれ、主に工具などTiN, CrN, TiAlNなどの窒化物系ハードコーティングを施す方法として利用されている。しかしながら、従来の真空アーク蒸着法では、陰極点から放出されるドロップレットが生成膜に付着するため、表面の平坦性や組成の均一性が不十分である、剥離の原因になる、などの問題がある。このため、最近では、プラズマを磁氣的に屈曲して輸送し、輸送の間にドロップレットを除去し、クリーンプラズマを形成するフィルタードアーク蒸着法の実用化が始まっている。今回は、真空アーク蒸着法の基礎ならびにフィルタードアーク蒸着装置の開発事例を紹介し、それらの装置で形成できる機能性薄膜（金属、窒化物、酸化物、カーボン膜）を紹介する。

2. 真空アーク蒸着

2.1 真空アーク蒸着の基礎

真空中の直流アーク放電は、一般に、陰極点は形成されるが、陽極点は形成されないという特性を呈する。陰極点では陰極材料が激しく蒸発し、陰極点を起点として陽極に向かって拡散状の真空アークプラズマが形成される。この陰極蒸発物質を含む拡散状プラズマを利用して膜形成を行うのが、真空アーク蒸着法である。Ti陰極の陰極

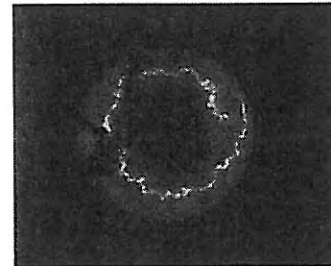


図1 真空アーク陰極点 (Ti陰極)

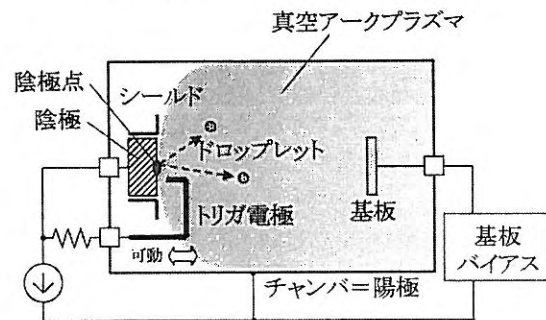


図2 真空アーク蒸着装置の基本型

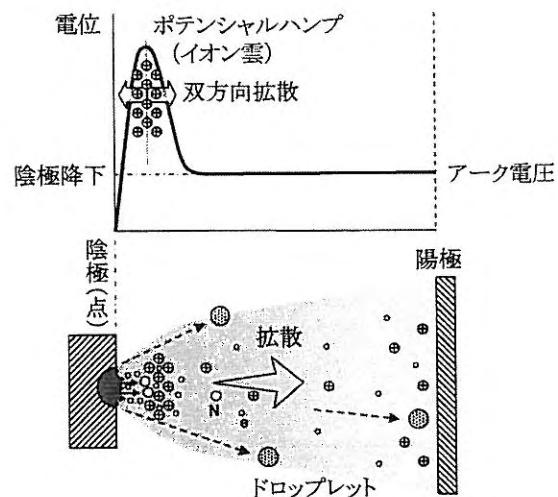


図3 真空アーク放電の電位分布と陰極点現象

点の様子を図1に示す。陰極点は、通常、印加磁界によって陰極表面上を規則的に移動し続ける。

真空アーク装置の基本的装置構成を図2に示す。真空チャンバ自体を陽極とし、チャンバ壁の

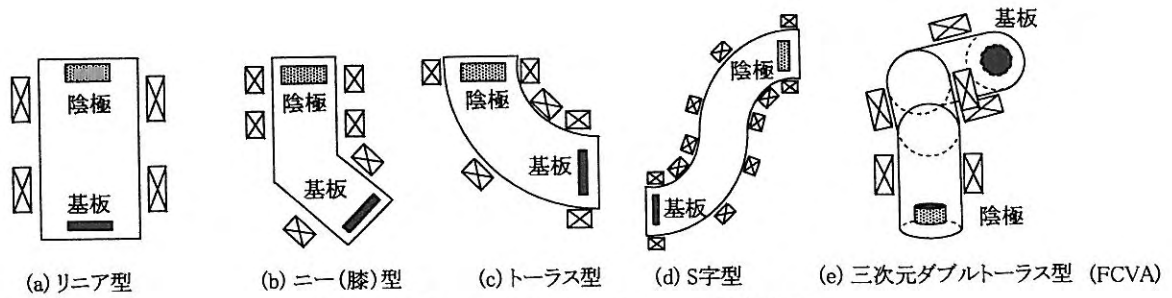


図4 従来の各種フィルタードアーク蒸着装置

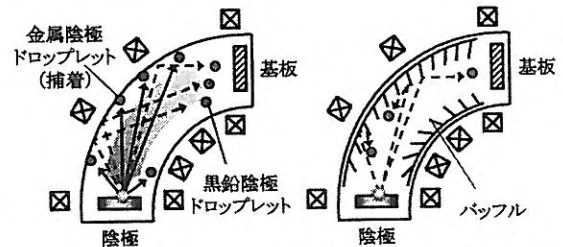
一箇所または複数個所に陰極を配置する。機械式トリガによって、陰極とトリガ電極との間にスパーク（電気火花）を発生させ、その後、陰極-陽極間に主アーク放電を移行させる。高電圧を用いてスパークを発生させる場合もある。基板にはバイアス電圧を印加する。

図3には、陰極点-陽極間の電位分布および陰極現象のイメージを示す。陰極点は、火山のような爆発現象が断続的かつ高速に生じているような様相である。陰極点の数や大きさは、陰極材料や電流、圧力によって異なるが、例えば、DLC成膜時に利用する黒鉛電極の場合、1個、約1mm以下である。陰極点からの放出物は、電子、陰極材料蒸発物、陰極材料ドロップレットである。陰極材料蒸発物は、陰極点近傍において、電子との衝突によってすぐさまイオンとなる。陰極点近傍ではこのイオンが集積し、イオン雲を形成し、ポテンシャルハンプを形成する。イオンはポテンシャルハンプ内から双方向にドリフトし、陰極から離れるものは、このポテンシャルハンプの高電界によって加速されるため、アーク電圧(10~35V)以上の高エネルギー(5~200eV)のエネルギーを得る。このような高いイオンエネルギーは他の成膜方法ではなかなか得られない。

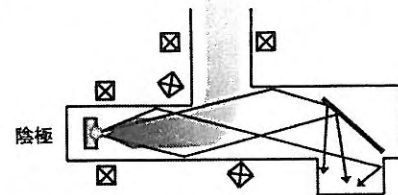
一般的なスパッタ法やプラズマCVD法と比べ、真空アーク現象や蒸着法・装置の外部パラメータと内部現象の関係は複雑であり、真空アーク蒸着法を操るには、多くの現象やパラメータとの関連を理解する必要があり、装置設計なども十分な経験が必要である。

2.2 ドロップレット対策

真空アーク蒸着法の欠点の一つは、爆発的現象を伴う陰極点から、陰極材料微粒子（ドロップレットとかマクロパーティクルとか呼ばれる）が放出されることである。これが生成膜に付着すると、理想的な膜質・膜機能が得られないことは言うまでもない。通常の真空アーク蒸着では、ドロップレットが付着したままでも、ある程度の機能を確保した膜として妥協している。



(a) トーラスFAD (b) バブル付きトーラスFAD



(c) ドロップレット分離・回収ダクト付きT字状FAD (T-FAD)

図5 トーラスFADとT-FADにおけるドロップレットフィルタリングの様子

ドロップレットを除去する手法として、フィルタードアーク蒸着法（FAD: filtered arc deposition）が有力である⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾。FAD装置としては、様々な形状を呈するものが提案されている。典型的な例を図4に示す。リニア型を除き、陰極が直接見えない位置に基板を配置し、陰極から発生するプラズマを磁的に湾曲または屈曲させて基板まで輸送する方法である。ドロップレットは、プラズマの輸送中にフィルタリングされる。中性粒子も同時に分離されるため、成膜はほぼイオンのみによって行われることになり、より緻密な膜が形成できる。FAD法は、フィルタード陰極真空アーク法（FCVA: Filtered Cathodic Vacuum Arc）、フィルタード真空アーク（FVA: Filtered Vacuum Arc）、などとも呼ばれる。中でも、FCVAは図(e)の三次元ダブルトーラス型の愛称として用いられており、ハードディスクスライダの最終層保護膜形成装置として実用化されている。

図4に示した装置では、いずれも、陰極と基板との間を連続したダクトを用いて接続する構成を呈している。この場合、図5(a)に示すように、ドロップレットは放出方向に直進し、ダクト内壁

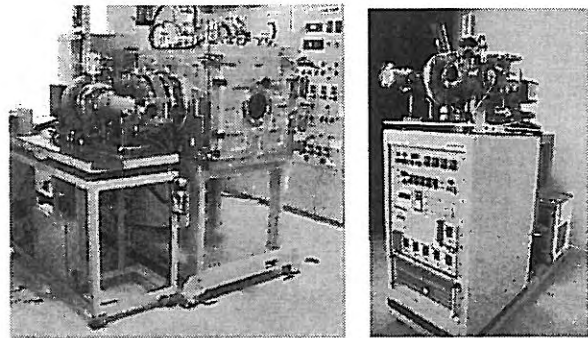
に到達する。蒸発源として金属陰極を用いた場合、金属ドロプレットのほとんどは溶融しているため、ダクト内壁に付着して停止(「捕着」)する。しかしながら、陰極に黒鉛を用いた場合のように固体ドロプレットを放出する場合、ドロプレットはダクト内壁に付着せず、内壁表面で反射し、ダクト自体がドロプレットの進行ガイドになってします。そこで、図5(b)に示すように、通常、プラズマ輸送管内面に多数のひだ(バップル)を配置し、ドロプレットを補足する構造が利用される。しかしながら、このようなバップルセット、特に湾曲して接続されているバップルセットの取り外し、取り付け、およびクリーニングのメンテナンス性は低く、作業上の問題がある。

バップルを必要とせず、かつ、黒鉛陰極を使用する DLC 成膜専用機として考案されたのが、T字状のフィルターダクトを有する FAD 装置(T-FAD)である。T-FAD は陰極と対向する位置にドロプレットを「捕集・捕捉」するための延長ダクトを設けている。黒鉛陰極から発生したプラズマはTダクトで90度曲げられ、その際にドロプレットを分離し、クリーンなプラズマとして成膜チャンバへ輸送される。なお、FAD 法では、プラズマをビーム状にして基板まで輸送するため、基板前方において、ブラウン管テレビの電子ビーム走査のように、磁界によってプラズマビームを走査することによって大面積成膜を行う。大学開発 T-FAD 装置では、直径約 200 mm の成膜が可能である。図6に筆者がデザインした T-FAD の大型機と小型機を示す。

3. 機能性薄膜

3.1 金属・窒化物・酸化物・炭化物

真空アーク蒸着やフィルタードアーク蒸着法で、金属膜をはじめ、各種の窒化物・酸化物膜が形成可能である。真空アークの蒸発源、すなわち、陰極には、アーク電流を流すため、良導電性物質しか利用できない。よく利用されるものは、Ti, Cr, Ti, Al や、それらの合金(TiAl, CrSi, TiSi)などである。Zn や Sn は、透明導電性酸化膜の形成に利用可能である。Cu は半導体の配線膜に利用できる。その他、Ta, Nb, Hf, Zr, V, Mo, W などの高融点材料も利用できるが、持続放電はなかなか難しい。Ni, Fe, Co などの磁性材料も利用できるが、陰極点の持続的磁気駆動が難点である。Au, Ag などの貴金属も使えるが、ドロプレットや陽極付着物を回収し、原料をリサイクルしないと採算が取れない。一方、Si などの導電性の低い材料は利用することができない。



(a) 大型 T-FAD (b) μT-FAD
図6 大型 T-FAD と小型μT-FAD

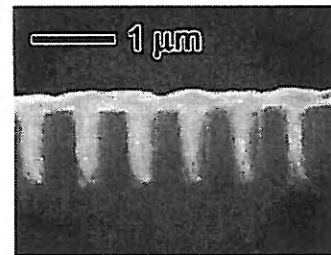


図7 T-FAD を用いた Cu 成膜

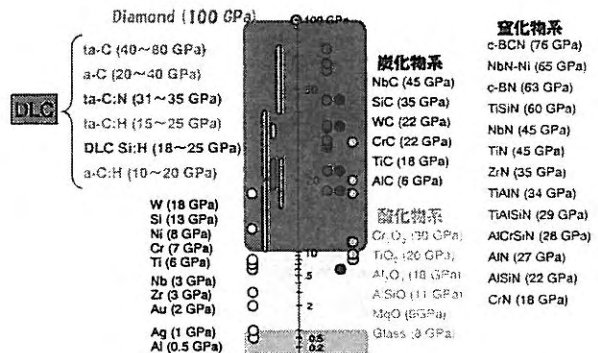


図8 様々な物質の硬度

図7にT-FADでCu成膜を行った結果を示す⁽⁷⁾。ポイドなしで、ラインアンドスペースのグループにしっかりとCuが埋まっていることがわかる。

図8に、様々な物質の硬度の一覧を示す。窒化物系・酸化物系に加え、炭化物系も示す。様々な情報から拾い集めたもので、必ずしも正しくなかったり、チャンピオンの値の場合もあるが、ご容赦願いたい。これらのうち、BN系を除くほとんどは真空アーク蒸着で形成可能である。

3.2 ダイヤモンドライクカーボン (DLC)

前項の機能性薄膜の他、ダイヤモンドライクカーボン(DLC: Diamond like carbon)膜⁽⁸⁾⁽⁹⁾の形成できる⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾。そもそもDLCは「ダイヤモンドのような炭素」という意味であるからして、硬く、透明で、電気的には絶縁体であるべきである。し

表1 各種 DLC の特性の違い

項目	変化
色	透明 ← ta-C, ta-C:H, a-C:H, a-C → 黒 (sp ² が多いほど黒)
硬度・弾性係数	高 ← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H → 低 (sp ³ が多いほど硬い, H含有量大で軟化)
緻密性	高 ← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H → 低
密着性	低 ← ta-C, (ta-C:H, a-C), a-C:H → 高 (硬いほど内部応力が高く, 密着性が悪い)
耐熱性 (酸化温度)	高 ← ta-C, (a-C, ta-C:H), a-C:H → 低
電導性	絶縁性 ← ta-C, ta-C:H, a-C:H / a-C → 導電性 (H含有量大, あるいは sp ³ が多いほど絶縁性)



図9 シリコンゴムおよびアクリルへのDLC成膜

かしながら、作り方によっては、前述や表1のように多様なDLCがある。最近では、水素を含むか含まないか、sp³構造成分が多いか少ないか、で分類されるようになってきた。これらの組合せによって、次の4種類に分類される^{1,2,4-7)}。水素を含まず、sp³構造成分が多い膜はta-C (tetrahedral amorphous carbon), sp²構造成分が多い膜はa-C (amorphous carbon), それらにHが含まれるものが、それぞれ、ta-C:H (hydrogenated ta-C)とa-C:H (hydrogenated a-C)である。これらのうち、水素フリーDLCと呼ばれるものは、広義ではta-Cとa-Cであるが、狭義ではta-Cを示している。市販のDLCのほとんどはa-C:Hであり、水素を含有するとともにsp²構造成分が多く、そのため、黒色を呈している。Ta-Cを他のDLCと区別するため、著者らはスーパーDLCと呼んでいる。4種のDLCの特性の違いに関し、一般的な傾向を表1に示しておく。

なお、炭化水素ガスを用いる成膜方法では、原理的に、水素フリーのDLC (ta-C, a-C)を作製することは困難であり、ほとんどの場合a-C:Hである。水素フリーDLC (ta-C, a-C)を作製するには、工業的には真空アーク蒸着かスパッタ法を用いなければならないが、スパッタ法では作製できる膜種はa-Cであり、ta-Cは困難である。

T-FADを用いた成膜は通常常温である。従って、ゴムや樹脂への成膜もできる¹⁶⁾。図9にゴムへの成膜例を示す。雰囲気ガスにトルエン蒸気を用いると透明のDLCが形成できる。図10にアクリルへ成膜した例を示す。

4. まとめ

本稿では、真空アーク放電の基礎から、真空アーク放電を用いた蒸着法 (真空アーク蒸着), 更にはその進化型であるフィルタードアーク蒸着法およびそれらの装置について概説した。また、真空アーク蒸着法で形成できる機能性薄膜の例を示すとともに、真空アーク蒸着法でしか形成できない水素フリー高硬度DLCや、真空アーク蒸着法でも形成できる透明DLCなどを紹介した。お役に立てれば幸いである。

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, Park Ridge, NJ, 1995.
- (2) A. Anders, Cathodic arcs, Springer, 2008
- (3) 電気学会技術調査専門委員会編: 真空中における放電制御のための高度計測・シミュレーション技術, 電気学会技術報告, 第1142号 (2008)
- (4) 電気学会技術調査専門委員会編: 高エネルギー密度化に関わる真空中の放電制御技術, 電気学会技術報告, 第1001号 (2005)
- (5) 電気学会技術調査専門委員会編: 真空中での荷電粒子の発生と放電の制御 - 最近の研究動向と技術解説 -, 電気学会技術報告, 第757号 (1999)
- (6) H. Takikawa, H. Tanoue: IEEE Trans. Plasma Sci., 35, 992-999 (2007)
- (7) 丸中正雄, 大竹聖司, 渡辺一彦, 滝川浩史: 電子材料, 42, 36-38 (2003)
- (8) A. Grill: Diam. Relat. Mater., 8, 428 (1999)
- (9) J. Robertson: Mater. Sci. Eng. R, 37, 129 (2002)
- (10) 滝川浩史: 真空, 51, 20-25 (2008)
- (11) 滝川浩史: 表面技術, 58, 572-577 (2007)
- (12) 滝川浩史: マテリアルステージ, 7, 78-81 (2007)
- (13) 滝川浩史 (大竹尚登 監修): DLCの応用技術 - 進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術 -, シーエムシー出版, 251-259 (2007)
- (14) 滝川浩史: 金属, 79, 106-111 (2009)
- (15) 瀧真, 長谷川祐史, 石川剛史, 滝川浩史, 安井治之: 表面技術, 58, 589-592 (2007)
- (16) 滝川浩史: 電気学会誌, 123, 648-651 (2003)