窒化チタン膜生成用真空アーク蒸着装置における 圧力変化と窒素固定量

正員 滝川 浩史 (釧路高専)

学生員 井上 友喜 (豊橋技科大)

正員 榊原 建樹 (豊橋技科大)

Pressure Change and N₂ Fixation in a Vacuum Arc Deposition Apparatus for Producing TiN Film

Hirofumi Takikawa, Member (Kushiro National College of Technology), Tomoki Inoue,
Student Member, Tateki Sakakibara, Member (Toyohashi University of Technology)

Pressure change after arc ignition in a vacuum arc apparatus for TiN film deposition is measured for various pairs of N₂ flow rate (1 ~ 50 ml/min) and initial pressure (0.01 ~ 10 Pa). It is found that, after the arc ignition, in some cases the pressure converges to a certain value (operating pressure) and the arc steadily lasts, and in other cases the pressure continues decreasing until the arc self-extinguishes. For instance, at an initial pressure of 10 Pa and an arc current of 50 A, the arc lasts when the flow rate is more than 8 ml/min, but the arc self-extinguishes when the flow rate is less than 8 ml/min.

The pressure change is measured while the arc is ignited, sustained for 5 min and extinguished. The result is interpreted with a model expressed by N₂ flow rate, evacuation rate, Ti evaporation rate, Ti deposition rate and N₂ fixation rate (rate of N₂ fixing to anode surface). From the relation among evacuation characteristics of the vacuum system, the initial pressure and the operating pressure, N₂ fixation rate is obtained as a function of the arc operating pressure. It is found that the N₂ fixation rate of 50 A is constantly about 8 ml/min for the pressure range from 0.1 to 10 Pa.

It is cleared from above two experiments that the arc is able to be sustained only when the N₂ flow rate is higher than the N₂ fixation rate.

キーワード: TiN 膜生成用真空アーク蒸着装置, アーク点弧後の圧力変化, アーク持続領域, 自己消弧領域,
圧力変化プロセス, 窒素固定量

1. はじめに

真空アーク蒸着法による窒化チタン (TiN) 膜の生成技術は、すでに一部実用化されている。その特長は、大面積の基板に均一にコーティングでき、生成膜と基板との密着性が優れており、絶縁物にもコーティングができることにある。そのため、超硬切削工具、プラスチック射出成形金型、装飾品などの用途に広く応用されている。このような真空アーク蒸着法に関して、アーク電流、導入ガス流量、圧力、バイアス電圧などの実験条件とプラズマパラメータおよび膜質との関係を明らかにすることは、本技術の高度化にとって重要であり、それ故、これまでに多くの研究がなされてきている^{(1)~(3)}。筆者らも、圧力を変えたときのプラズマパラメータを計測し、プラズマパラメータと膜質との関係について考察してきた⁽⁴⁾。しかしながら、TiN の一

方の構成要素である窒素の振る舞いを明確にすることが必須であるにも関わらず、アークが点弧しているときの N₂ ガス流量と圧力との関係や、導入 N₂ ガスのうちアークによって TiN 膜として固定される量などに言及した研究は見あたらない。

以上のような背景のもとに、本論文では、まず、種々の N₂ 導入流量および圧力の下で、アークを点弧させ、アークが安定に維持できる N₂ 導入流量と圧力との領域を明らかにする。次に、アークを点弧・消弧した場合の圧力変化のガス種 (N₂, Ar) による違いを計測し、その圧力変化のプロセスをモデルを用いて説明する。最後に、圧力変化の計測結果と真空排気装置の排気特性とから、N₂ 導入ガスのうちアークによって固定される量、すなわち、N₂ 固定量を算出する。

図1 TiN膜生成用真空アーク蒸着装置

Fig.1. Vacuum arc deposition apparatus for producing TiN film.

2. 真空アーク蒸着装置

真空アーク蒸着装置を図1に示す。TiN膜の生成を目的としているため、陰極にはTi（外径：64 mmφ）を、導入ガスにはN₂を用いた。アークは補助電極（点弧棒）を陰極表面に接触させて点弧した。陰極点が陰極表面のある1ヶ所にとどまると、陰極点からドロップレットが放出する。これを防ぐために、陰極背面にディスク状の磁石を配置し、陰極点を磁界（陰極表面エッジ部での半径方向磁束密度は1 mT）により駆動した⁽⁵⁾。アーク放電は、陰極表面とシールド板より前のチャンバ（SUS304）壁面、すなわち、陽極とで生じた。

導入流量は流量計（マスフローメータ）のバルブで、排気流量は真空排気系（液体窒素コールドトラップ付拡散ポンプ+油回転ポンプ、排気ポート径：160 mmφ）のバルブ（排気バルブ）で調整した。圧力は、時定数16 msの隔膜真空計を用い、A/D変換器を介してパーソナルコンピュータで計測した。A/D変換器のサンプリング速度は50 msとした。

なお、本論文では、すべての流量を標準状態（300 K, 1 atm）の値で示す。

3. 蒸着装置の圧力変化

〈3・1〉アーク点弧後の圧力変化 アークを点弧しない状態で、一定流量のガスをチャンバ内に導入し、圧力がある一定の値になるように、排気バルブの開度（排気コンダクタンス）を調整することができる。そのときの圧力を初期設定圧力、略して、初期圧力と呼ぶことにする。初期圧力を一定に保った状態でアークを点弧し、そのときの圧力変化を計測した。図2に、アーク電流を50 A、初期圧力を2 Paとし、N₂導入流量を2および20 ml/minとしたときの計測結果を示す。導入流量が20 ml/minの場合、圧力は、

(アーク電流：50 A、初期圧力：2 Pa)

図2 アーク点弧後の圧力変化

Fig.2. Pressure change after arc ignition.

アーク点弧直後に一旦上昇するが、その後、徐々に下降し、1.2 Paに収束する。このような収束圧力を動作圧力と呼ぶことにする。一方、2 ml/minの場合、アーク点弧後、圧力は下降し続け、約0.05 Paでアークは自己消弧する。本実験条件下の場合、50 Aのアークが維持できる最低圧力は約0.05 Paである⁽⁶⁾。アークが自己消弧した後、圧力は指数関数的に初期圧力まで回復している。

〈3・2〉アーク持続領域 N₂導入流量が1～50 ml/min、初期圧力が0.01～10 Paの領域において、前節のような実験を繰り返し、圧力が一定となってアークが持続する領域（アーク持続領域）と、圧力が減少し続けアークが消弧する領域（アーク自己消弧領域）との境界を求めた。その結果を図3に実線で示す。なお、本真空排気系の排気バルブを全開にした場合の排気特性も求めた。その結果を破線で示す。この破線曲線より上のN₂導入流量では、使用した真空排気系の性能上、初期圧力を設定することはできなかった（初期圧力設定不能領域）。

図3から、以下のことがわかる。アークを持続して運転するために必要な最小N₂導入流量は、ある初期圧力以上では、初期圧力に依らずほぼ一定である。その量は、アーク電流が30 Aの場合、約3 ml/min、50 Aの場合、約8 ml/min、70 Aの場合、約12 ml/minと、電流が大きくなるにつれて増加する。

〈3・3〉ガス種による圧力変化の違い N₂ガスの場合、動作圧力が初期圧力よりも低くなる原因を追究するため、導入ガスをArに代えて実験してみた。その結果をN₂ガスの場合と並記して図4に示す。同図から、以下のことがわかる。N₂ガスの場合、圧力はアーク点弧と同時に5 Paから6.5 Paにステップ状に上昇し、その後、徐々に下降して約1分半後に一定値3.1 Paに落ち着く。アークを消弧すると、圧力はステップ状に下降した後、指数関数的に上昇し、初期圧力に戻る。Arガスの場合、アーク点弧・消弧直後の圧力変化の様子はN₂ガスの場合とほぼ同様であるが、動作圧力は初期圧力と等しい。このようなN₂およびArガスによる圧力変化の違いの原因を次章で述べる。

図3 アークが持続できるN₂導入流量と初期圧力との領域

Fig.3. N₂ flow rate and initial pressure ranges necessary to sustain the arc.

4. 圧力変化に関するモデル

図4の実験では、排気バルブの開度を固定しておいた。その際の排気特性を図5に示す。これは、アークを点弧しない状態で、N₂導入流量を20 ml/minとしたときに、圧力が5 Paになるように排気バルブの開度を調整し固定しておき、導入流量を変えて圧力の変化を計測した結果である。この場合、導入流量は排気流量と等しい。アークが点弧している状態で、排気流量あるいは圧力が変化した場合、排気流量と圧力との関係はこの曲線上を移動する。

アークの点弧・消弧に伴うチャンバ内の圧力変化に関し、図6の上部に示すようなモデルを考え、そのモデルを用いて圧力変化を解析する。同図において、N₂導入流量、排気流量、Ti蒸発流量、Ti堆積流量、およびN₂固定流量などの流量の大小関係を、視覚的にもわかるよう面積の大小で表している。本研究で対象としている真空アークの形態は拡散モードであるため、アーク点弧時にはチャンバ内の温度は若干上昇するものの室温とほぼ等しい。従って、圧力はチャンバ内の粒子数に比例すると考えてよい。図4～図6中に示す数記号①～⑥は、それぞれ、①初期状態（アーク点弧前）、②アーク点弧瞬時、③点弧後圧力下降期間、④点弧後圧力一定（動作圧力）期間、⑤消弧瞬時、⑥消弧後圧力回復期間を示す。

① 初期状態：N₂導入流量 Q_{in} (=20 ml/min) と排気流量 Q_{out1} とは等しいため、圧力は一定に保たれる ($dP_1/dt=0$)。

② アーク点弧瞬時：アークが点弧した瞬間、陰極からTi蒸気が流入し、かつ、チャンバ内の一部の粒子がプラズマ化する。一方、排気流量は瞬時には変化できないので、排気流量は①の状態と等しい ($Q_{out2}=Q_{out1}$)。その結果、チャンバ内の粒子数が急増し、圧力が5 Paから6.5 Paに瞬時的に上昇する。

③ 点弧後圧力下降期間：圧力が5 Paから6.5 Paへ上昇すると、図5から、排気流量は20 ml/minから24 ml/minへと増加する。そうすると、導入流量に加え、電離したガスも排気される。一方、陰極から蒸発したTi系粒子 (Ti, Ti⁺, Ti⁺⁺ など) は、室温状態ではガス状ではあり得ないので、排気されずにチャンバ内壁に堆積する ($Q_{Ti}=Q_{dep}$)。その際、チャンバ内のN₂系粒子 (N₂, N₂⁺ など) の一部は、壁面でTi系粒子との表面反応により固定される。この固定流量を Q_{fix} とすると、 $Q_{in}+Q_{Ti} < Q_{out3}+Q_{dep}+Q_{fix}$ であるので、チャンバ内部の粒子数は減少し、従って圧力は徐々に下降することになる ($dP_3/dt < 0$)。

④ 圧力一定（動作圧力）期間：圧力が6.5 Paから徐々に低下すると、図5の排気曲線に沿って、排気流量は減少し、やがて、チャンバ内への流入流量 Q_+ とチャンバ内からの流出流量 Q_- とが等しくなる。すなわち、 $Q_{in}+Q_{Ti}=Q_{out4}+Q_{dep}+Q_{fix}$ となる。そうすると、チャンバ内の粒子数は一定となり、圧力が3.1 Pa一定 ($dP_4/dt=0$) となる。

⑤ 消弧瞬時：アークを消弧した瞬間、陰極からのTi系粒子の蒸発が停止し、チャンバ内に残留していたTi系粒子はチャンバ内壁に堆積し、かつ、チャンバ内はプラズマ状態から標準ガス状態に戻る。その結果、チャンバ内の粒子数は瞬時に減少し、圧力は3.1 Paから2.4 Paへ急激に下降する。

⑥ 消弧後圧力回復期間：圧力が2.4 Paになると、図5から、排気流量は10 ml/minとなる。そうすると、 $Q_{out6} < Q_{in}$ であるので、圧力が徐々に上昇する ($dP_6/dt > 0$)。圧力が上昇すると排気流量は増加し、やがて、 $Q_{out6}=Q_{in}=20$ ml/minとなると、圧力が5 Paで一定となり、初期状態に戻る。

(アーク電流: 50 A, 導入流量: 20 ml/min, 初期圧力: 5 Pa)

図4 N₂ ないし Ar ガス中でアークを点弧・消弧させたときの圧力変化

Fig.4. Pressure change when arc is ignited and extinguished in N₂ or Ar gas.

(N₂ 導入流量が 20 ml/min のときに 圧力が 5 Pa になるように排気バルブの開度を調整した場合)

図5 真空排気装置の排気特性

Fig.5. Evacuation characteristics of the vacuum system.

図6 TiN 膜生成用真空アーク蒸着装置におけるアーク点弧・消弧時の圧力変化プロセス

Fig.6 A process of the pressure change in the vacuum arc apparatus for producing TiN film.

図7 N₂固定流量の動作圧力依存特性
(N₂導入流量: 20 ml/min)

Fig.7. Dependence of N₂ fixation rate on arc operating pressure (N₂ flow rate: 20 ml/min).

Arガスは、N₂ガスと異なり、アークが点弧してもチャンバ内壁に固定されない。すなわち、 $Q_{fix}=0$ である。それ故、図6の④の圧力一定期間では、 $Q_{in}+Q_{Ti}=Q_{out4}+Q_{dep}$ である。更に、 $Q_{Ti}=Q_{dep}$ であるので、 $Q_{in}=Q_{out4}$ となる。この条件は、初期状態の条件に他ならない。従って、Arガスの場合の動作圧力は、初期圧力に等しくなる。

5. N₂固定流量の導出

初期圧力を5 Pa、N₂導入流量を20 ml/minに設定し、電流50 Aのアークを点弧したところ、動作圧力は図4に示すように3.1 Paとなった。このときの排気流量は、図5から、12.5 ml/minである。従って、前節のプロセスモデルに従えば、このときのN₂の固定流量は、 $20.0-12.5=7.5$ ml/minとなる。このように、排気装置の排気特性を把握した上で、初期圧力およびアーク点弧後の動作圧力を計測すれば、アークによって固定されるN₂ガスの流量すなわちN₂固定流量が求められることになる。

このようにして、種々のアーク電流、動作圧力についてN₂固定流量を求めた結果を図7に示す。N₂固定流量は、動作圧力に依らずほぼ一定で、30 Aで約4 ml/min、50 Aで7～8 ml/min、70 Aで11～12 ml/minと、電流が増加するにつれて増加する。これらの値は、図3に示したアーク持続領域と自己消弧領域との境界のN₂導入流量の値とほぼ一致している。このことから、任意の初期圧力下で、N₂導入流量をN₂固定流量以上にしてアークを点弧すればアークが維持され、N₂導入流量をN₂固定流量以下にしてアークを点弧すると、TiNの生成にN₂導入流量のほとんどが使われるため、アークが自己消弧するという結論が得られる。

中真空アークの状態は、陰極－陽極間の距離が長くなると、拡散モードから、陽極表面に蒸発を伴う複数の輝点が生じるフットポイントモードになる⁽⁷⁾。逆に、陰極－陽極間の距離が短くなりすぎると、プラズマが収縮し、陽極

が激しく蒸発する強烈モードになる。陰極－陽極間の距離がそんなに長くもなく、短くもなければ、アークの状態は、プラズマがチャンバ内に十分広がり、陽極が蒸発しない拡散モードとなる。本実験におけるアークの状態は拡散モードである。このような拡散モードのアークが維持できるチャンバでありさえすれば、“N₂固定流量”はチャンバの容積に依存しない物理量であると考えられる。

なお、N₂固定流量が、導入流量と排気流量との差で求められることがわかった。このことから、真空チャンバの排気側に、マスフローメータを取り付け、排気流量を計測することにより、導入流量と排気流量との差から、より容易にかつ直接的にN₂固定流量が求められる。

6. まとめ

Ti陰極真空アーク蒸着装置において、N₂ガス導入流量(1～50 ml/min)および初期圧力(0.01～10 Pa)をパラメータとして、アーク点弧後の装置内の圧力変化を計測した。その結果、アーク点弧後、圧力が一定値に落ち着き、アークが安定に持続する領域と、圧力が減少し続け、アークが自己消弧する領域とが明らかとなった。例えば、初期圧力が10 Paのとき、アークが持続するために必要な最小N₂導入流量は、アーク電流30 Aで3 ml/min、50 Aで8 ml/min、70 Aで12 ml/minであることがわかった。

次に、アークを点弧し、5分後に消弧したときの圧力変化を計測し、その計測結果を、N₂導入流量、排気流量、Ti蒸発流量、Ti堆積流量、およびN₂固定流量を用いて説明した。その説明に従い、チャンバ内壁に固定するN₂量すなわちN₂固定流量の動作圧力特性を、真空排気系の排気特性、初期圧力および動作圧力の関係から求めた。その結果、N₂固定流量は、圧力に依存せず、アーク電流30 Aで約4 ml/min、50 Aで7～8 ml/min、70 Aで11～12 ml/minであることがわかった。

アークを持続するために必要な最小N₂導入流量と、N₂固定流量とがほぼ一致したことから、N₂導入流量>N₂固定流量のときアークが維持され、N₂導入流量<N₂固定流量のとき、自己消弧することが明らかとなった。

(平成7年5月29日受付、同7年11月1日再受付)

文 献

- (1) D.N.Popov, Ts.D.Uzunov & E.I.Dimitrov: "Influence of the nitrogen partial pressure on the composition and colour of titanium nitride coatings, obtained by reactive magnetron sputtering and reactive arc evaporation", *Bulg.J.Phys. (Bulgaria)*, **13**, 470 (1985)
- (2) M.Repeta, L.D.Bailey, J.F.Currie, J.L.Brebner & K.Barla: "The fabrication of TiN films by reactive evaporation and rapid thermal annealing", *J.Appl.Phys.*, **63**, 2796 (1988)
- (3) P.J.Martin, R.P.Netterfield, D.R.McKenzie, I.S.Falconer, C.G.Pacey, P.Tomas & W.G.Sainty: "Characterization of a Ti

vacuum arc and the structure of deposited Ti and TiN films", *J.Vac.Sci.Technol.A*, 5, 22 (1987)

- (4) 榑・榑原：「チタン陰極室素導入真空アーク蒸着装置におけるプラズマパラメータの圧力依存性」，電学論A，111，20（平3-1）
- (5) 宮野・滝川・榑原・鈴木：「真空アーク蒸着装置における黒鉛陰極点の逆行速度」，電学論A，114，117（平6-2）
- (6) 今藤・榑・長坂・榑原：「低真空アーク放電における放電持続時間」，昭和61年度電気関係学会東海支部連合大会，No.35，p.35
- (7) 例えば，C.W.Kimblin："A review of arcing phenomena in vacuum and in the transition to atmospheric pressure arcs"，*IEEE Trans. Plasma Sci.*，PS-10，322（1982）

滝川 浩史（正員）1962年2月15日生。86年3月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。以後，カナダ・シャープブルック大学プラズマ技術リサーチセンター研究員，豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手などを経て，現在，釧路工業高等専門学校電気工学科助教授。工学博士。応用物理学会会員。E-mail: takikawa@marimo.kushiro-ct.ac.jp

井上 友喜（学生員）1969年4月15日生。93年3月豊橋技術科学大学電気・電子工学課程卒業。95年3月同大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。同年4月，京セラ株式会社入社，現在に至る。

榑 原 建 樹（正員）1967年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。72年3月同大学大学院工学研究科博士課程修了。以後，名古屋大学工学部助手などを経て，現在，豊橋技術科学大学電気・電子工学系教授。工学博士。応用物理学会，日本太陽エネルギー学会，IEEE 会員。E-mail: bara@eee.tut.ac.jp