電子ビーム励起プラズマアシスト陽極真空 アークイオンプレーティングで作成した TiO₂ 膜

土岐 和之^{*1,*2}・清水 康司^{*1}・畑 朋延^{*2}

(受理2000年4月15日, 掲載決定2000年7月1日)

Discharge Characteristics and Optical Emission Spectroscopy of
Electron Beam Excited Plasma (EBEP)-assisted Anodic Vacuum Arc
and its Application to Deposition of TiO₂ Films

Kazuyuki TOKI^{*1,*2}, Yasushi SHIMIZU^{*1} and Tomonobu HATA^{*2}

^{*1}(Industrial Equipment Division, JEOL Ltd. 1-2 Musashino 3-Chome Akishima, Tokyo, 196-8558, Japan)

^{*2}(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University,
2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa, Ishikawa 920-8667, Japan)

(Received April 15, 2000, Accepted July 1, 2000)

We developed a new type of anodic vacuum arc (AVA) deposition apparatus that utilizes evaporation from the anode (crucible) in an electron beam excited plasma (EBEP). Discharge characteristics of the EBEP-assisted AVA and optical emission spectroscopic study of O₂ plasma with and without Ti vapor are examined. TiO₂ films are deposited using Ti as starting material in the EBEP of oxygen and the optical constants (refractive index n and extinction coefficient k) of the films are investigated in relation to AVA. TiO₂ films deposited with this process are of a high index ($n=2.53$) and relatively low extinction coefficient k . We believe that an increase of ionized atomic and molecular oxygen (O⁺, O₂⁺) and Ti⁺ ions, as well as excited species (O*, Ti*) in this process enhances the ion bombardment effects and surface reactions (e.g., oxidation). It is concluded that EBEP-assisted AVA can be an effective reactive deposition process, particularly for oxide films and other compound films.

1. はじめに

真空中の金属蒸気アーク, すなわち「真空アーク」の成膜技術への応用は1980年代にアーク蒸着あるいはアークイオンプレーティングとして商品開発がなされた。これらは陰極表面でアーク電流が集中して高温となる点(陰極(輝)点)から噴出する金属蒸気を利用するものである。一般的に真空アークはこの陰極側のアークを意味するものであるが, ここでは後記の陽極側のアークと区別するため陰極(Cathodic)真空アーク(以下CVA

と略)と呼ぶことにする。

CVAの特徴は陰極点の電流密度が $10^9 \sim 10^{12}$ A/m²と非常に高いことで¹⁾, これが陰極点から蒸発する金属蒸気のイオン化にも有効に寄与し, アーク電流の約10%はイオンによるとの報告もある²⁾。CVAによる金属蒸気の高密度プラズマ化は, 成膜におけるイオンの役割を考えると魅力ある技術であり, HCD(Hollow cathode discharge)蒸着法³⁾あるいはアークイオンプレーティング(AIP)⁴⁾として実用化された。一方, これらの成膜技術の問題点は, 前者では陰極材料の蒸発あるいはスパッタリングによる膜中への不純物の混入, 後者では陰極点の周辺部からのDropletあるいはMacroparticleと呼ばれる液状の粒子が飛散し膜面に付着することが指摘されている

^{*1} 日本電子株式会社・産業機器技術本部 (〒196-8558 昭島市武蔵野 3-1-2)

^{*2} 金沢大学・大学院自然科学研究科 (〒920-8667 金沢市小立野 2-40-20)

Fig. 1 Schematic diagram of Electron Beam Excited Plasma (EBEP)-assisted Anodic Vacuum Arc (AVA) ion plating system.

る^{5,6)}。

これに対して真空アークの陰極ではなく陽極を蒸発源とする陽極 (Anodic) 真空アーク (以下 AVA と略) 蒸発法が開発された⁷⁾。AVA では陽極点の電流密度は CVA と比較して低く、どちらかと言えば陽極全体が加熱され上記の Macroparticle の発生はない⁸⁾。また、HCD のような電極材料からの不純物の汚染も無視できる。

公表されている AVA 蒸着法は陰極側が冷陰極⁷⁾と熱陰極⁹⁾の二種類があるが、陽極側はいずれも蒸発材料を加熱され易くするためタングステン (W) 線に線材の蒸発材料を巻き付けるなど、熱容量を出来るだけ小さくしている。従って蒸発材料の量も少なく、また蒸発材料も Al, Zn, Cu 等比較的低融点材料が主である。AVA の点火 (Ignition) は冷陰極 AVA では接触している陰極、陽極を通电しながら機械的に引き離す方式が採用され、熱陰極 AVA では陽極近傍に設けた熱陰極 (電子銃) から放出する熱電子を陽極に加速衝突させ、蒸気が発生するとこれら両電極間でアークが発生する。

これらの報告されている AVA 蒸着法の問題は、いずれも陽極部の構造から装填する蒸発材料が量的に制約があり、また、陰極/陽極間が接近している等構造的にも長時間安定に運転することは困難と思われる。

本研究は AVA 蒸着法の特徴を生かし生産技術として実用可能な方式の開発を目的としたもので、AVA の点火には前記の方式とは異なり、電子ビーム励起プラズマ (Electron Beam Excited Plasma, 以下 EBEP と略)^{10,11)}を利用し、この方式をここでは「EBEP アシスト AVA」

と呼ぶ。本報告は先ず EBEP アシスト AVA の放電 (電圧—電流) 特性および本 AVA プラズマの発光分光について述べ、ついで本成膜法でチタン (Ti) を蒸発材料として酸素プラズマ中で成膜した TiO_2 膜の光学定数 (屈折率 n , 消衰 (Extinction) 係数 k) とプラズマパラメータとの関係について述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験に使用した装置の模式図を Fig. 1 に示す。真空システムは SUS 製真空室 (直径 700 mm) を拡散ポンプ (排気速度 1800 L/s) と油回転ポンプ (排気速度 1200 L/min) で排気する構成である。真空室の側壁には低電圧 (～150 V) 大電流 (～25 A) の電子ビームを引き出すことが出来る電子ビーム源 (下記の蒸着用電子銃との区別のため、以下プラズマビーム源、PBS と略) が取り付けられている。蒸着用電子銃は 270° 偏向型電子銃 (JEOL 製 203UB 型, 最大出力: 20 KW, 加速電圧～10 KV, ビーム電流～2 A) が真空室床面上に設置されている。但し、水冷銅ルツボは電氣的にアースから絶縁している。真空室にはマスフローコントローラ (MFC) によりガス (O_2 ガス) を導入した。ルツボに装填した蒸発材料は真空溶解したチタン (Ti) である。ルツボ上のプラズマの発光分析は真空室の側面に石英ガラスの窓を設け、市販の発光分析計 (Sofie Instrument 製 DIGISEM) により測定した。基板 (BK7 ガラス) は電氣的にアースから絶縁した基板ホルダーに取り付けた。

Fig. 2 Discharge characteristics of EBEP-assisted AVA (Arc current vs. Arc voltage).

2.2 電子ビーム励起プラズマ (EBEP) の発生

本研究ではルツボを陽極とした AVA を点火するために先ず、真空室内に EBEP を発生させる。EBEP の発生は真空室を 10^{-3} Pa (10^{-6} Torr) オーダまで排気後、真空室内に MFC を通して O_2 ガスを導入し真空室内の圧力を $1.3 \sim 2.6 \times 10^{-2}$ Pa ($1 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr) に設定する。次いで PBS の熱陰極を備えた放電室に Ar ガスを導入し、熱陰極からの電子により低圧アーク放電を発生させる。この放電室にアースに対して負電位 (加速電圧) を印加すると、放電室内の Ar プラズマから低電圧/大電流の電子ビームが引き出され、真空室内に EBEP が発生する。本実験では PBS から引き出される電子ビーム電流は加速電圧 150 V で約 20~25 A である。

2.3 EBEP アシスト AVA の発生

一般に真空アークの点火には、前記のように正、負の電極 (点火用補助電極も含む) を接触した状態で通電し機械的に引き離す方式が採用されている。本実験では高真空中 ($< 7 \times 10^{-2}$ Pa) で安定に AVA を点火するため、EBEP 雰囲気中でルツボに真空室 (陰極、アース電位) に対して正電圧を印加し、ルツボ (陽極) 内の蒸発材料を蒸着用電子銃により加熱・蒸発する方式を採用した。本方式で蒸発レートの増加、言い換えると電子銃の出力 (ビーム電流) をある値以上に増加させるとルツボ上に「火の玉」状に強く発光する現象が見られる。この放電モードが「EBEP アシスト AVA」である。

3. 実験結果と考察

3.1 EBEP アシスト AVA の放電特性

真空室内に EBEP を発生させた状態で蒸着用電子銃

Fig. 3 Discharge characteristics of EBEP-assisted AVA (Arc current vs. Beam current).

の加速電圧を一定 (6 KV) として、電子ビーム電流 I_b をパラメータにルツボ (アーク) 電圧 V_{arc} とルツボ (アーク) 電流 I_{arc} の関係を Fig. 2 に示す。 I_b が 250 mA 以下 (Ti 蒸気の発生はほとんどない) では、AVA は発生せずルツボに流れる I_{arc} はルツボ/真空空間に挿入した抵抗 R を通して流れるリーク電流のみである。 I_b が 250 mA 以上になると Ti の蒸気発生量が増加し、 V_{arc} を 20 V 以上に増加すると I_{arc} が急激に増加して AVA プラズマが安定に発生する。この放電特性 (V_{arc} vs. I_{arc}) は文献 4) 記載のように正特性を示している。

Fig. 3 はルツボ電圧 V_{arc} をパラメータにとり電子銃のビーム電流 I_b 、言い換えれば蒸気発生量とルツボ (アーク) 電流 I_{arc} の関係を示す。この図からも V_{arc} が 20 V 以上では I_b が 250 mA 付近から I_{arc} が急激に増加し AVA の発生を示している。

3.2 EBEP アシスト AVA プラズマの発光分析

蒸発材料として Ti を使い、真空室に O_2 ガスを導入した場合のルツボ上の空間の O_2 および O_2 /Ti プラズマの発光スペクトルをプラズマ発光分析計により測定した。プラズマビーム源 (PBS) の出力は加速電圧 $V_{PBS} = 150$ V、ビーム電流 $I_{PBS} = 20$ A、真空室圧力は 5.3×10^{-2} Pa (4×10^{-4} Torr) である。

O_2 プラズマ発光種の測定は、先ず Ti 蒸気が発生させずにルツボ電位 V_{arc} を 0 V (アース電位) と 40 V として行い、次に $V_{arc} = 40$ V に保ち電子銃出力を $I_b = 400$ mA に設定し、Ti を蒸発させ O_2 /Ti プラズマの発光を測定した。Fig. 4 に測定結果を示す。観測された主な酸素発光種は次の通りである。

Fig. 4 Emission intensity of oxygen emission lines of EBEP-assisted AVA with and without Ti vapor. Values in parentheses are arc current.

O⁺ (酸素原子イオン) …527.5 nm
 O₂⁺ (酸素分子イオン) …559.7 nm, 615.8 nm
 O* (励起種) …436.8 nm, 497.0 nm, 529.0 nm, 645 nm

Ti 蒸気を発生させない場合は、放電特性 (Fig. 2, 3) に示すように Varc=40 V としても AVA は発生しないため、発光種の発光強度は Varc の値にほとんど依存しない。これに対して Ti 蒸気を発生させた場合は、ルツボ上に AVA が発生し、Ti 蒸気および酸素ガスの励起、イオン化に寄与するため、原子状励起酸素 O* の発光強度は 5~18 倍、酸素イオン種 (O⁺, O₂⁺) の発光強度は 2~3 倍増加した。発光強度の絶対値は O⁺ あるいは O₂⁺ イオンが O* と比べ大きい。次に O₂/Ti プラズマ中の Ti 発光種の測定を行った。測定した Ti の発光種は次の通りである。

Ti⁺(Ti II) …336.1 nm

Ti*(Ti I) …334.9 nm, 365.3 nm, 430.6 nm, 498.2 nm, 499.1 nm

Fig. 5 は Varc とこれらの Ti 発光種の発光強度の関係を示す。この図から Ti 発光種の発光強度は Varc が 20 V 付近までは微増傾向にあるが、Varc が 20 V 以上になると特に波長 336.1 nm の Ti 原子イオン Ti⁺ (Ti II) の発光強度が Varc=20 V 付近から急増することが分かる。

Fig. 6 は Ti 発光種の発光強度と Iarc の関係を示す。この図から特に 336.1 nm Ti⁺ 原子イオン (Ti II) の発光強度が、励起 Ti 原子 (Ti I) のそれに比較して Iarc に対する依存性が大きく、Iarc に比例して増加することを示している。Ti⁺ イオンのこの Iarc との比例関係は CVA で陰極材料のイオン電流 (~110 A) がアーク電流 (~1000 A) に比例するとの実験結果²⁾と一致している。

Fig. 5 Emission intensity of titanium (Ti) emission lines vs. arc voltage.

Fig. 6 Emission intensity of titanium (Ti) emission lines vs. arc current.

3.3 TiO₂ 膜の成膜 (光学定数, 充填密度の評価)

前記のように EBEP アシスト AVA の O₂/Ti プラズマでは原子、分子状酸素イオン O⁺, O₂⁺, Ti 原子イオン Ti⁺ 等イオンの発生が多いことが分かった。そこで、Ti を蒸発材料として酸素プラズマ中で BK7 ガラス (基板) に TiO₂ 膜を成膜し、その膜質 (光学定数) を評価した。成膜条件を **Table 1** に示す。

成膜した TiO₂ 膜は分光計 (日本分光製 UVIDECS-505) で分光特性 (透過率 T(λ) vs. λ) の測定を行った。成膜した TiO₂ 膜の光学定数 (屈折率 n, 消衰係数 k) および物理的膜厚 d は、T vs. λ の分光特性から Demiryont¹²⁾ あるいは Swanepoel¹³⁾ の計算式を用いて求めた。この計算式は Manificier 他¹⁴⁾ により開発された

Table 1 Deposition parameters of TiO₂ films.

Chamber Pressure	5.3×10^{-2} Pa ($=4 \times 10^{-4}$ Torr)
PBS* Output	150 V, 20–22 A
Substrate Temperature	Ambient Temperature
Deposition Rate	1.0 nm/s
Starting Material	Ti
Film Thickness	370–410 nm (Physical)
Arc Voltage	① 0 V (GND.) ② 20 V ③ 40 V

* Plasma Beam Source.

Fig. 7 Refractive index of TiO₂ films as a function of wavelength. Values in parentheses are arc current.

包絡線法 (T の最大値 T_m あるいは最小値 T_m それぞれの包絡線を引き、実測された T の最大値 $T_{m,i}(\lambda_i)$ あるいは最小値 $T_{m,i+1}(\lambda_{i+1})$ にそれぞれ対応する T の最小値 $T_{m,i}(\lambda_i)$ あるいは最大値 $T_{m,i+1}(\lambda_{i+1})$ を分光特性 (チャート) から読み取り、これらのパラメータから λ_i , λ_{i+1} における n , k および d を求める方法) を基本にしたものである。計算で得た $n(\lambda)$ は下記の Cauchy の分散式¹⁵⁾

$$n(\lambda) = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} \quad (1)$$

で近似し、定数 A , B および C を決定した。

Fig. 7 にアーク電圧 V_{arc} をパラメータとした TiO₂ 膜の n の分散特性を示す。図から明らかなよう TiO₂ 膜の n は $V_{arc}=0$ V, すなわち EBEP のみの場合に対して、 V_{arc} の増加 (AVA の発生) と共に増加している。TiO₂ 膜の光学定数 (n , k) は基板温度 T_s , 成膜時の O₂ ガス圧力等に大きく依存するため一概に言えないが、(1) 式を用いて $\lambda=550$ nm における n を比較すると、 $V_{arc}=0$ V では 2.27 で、この値は反応性蒸着の TiO₂ 膜

Fig. 8 Extinction coefficient of TiO₂ films as a function of wavelength.

($T_s=250\sim300^\circ\text{C}$) とほぼ等しく^{16,17)}, $V_{arc}=20$ V では 2.36, $V_{arc}=40$ V では 2.53 である。この値はイオンアシスト蒸着 (IAD) 膜の 2.43 より大きく、反応性低電圧イオンプレATING の $n=2.48\sim2.56$ ¹⁸⁾ とほぼ同等である。

光学薄膜の屈折率は膜の微細構造と関係があり¹⁹⁾, 成膜した TiO₂ 膜の充填 (Packing) 密度を評価した。薄膜の充填密度 p を膜密度 ρ_f のバルク密度 ρ_b との比で定義し、薄膜およびバルクの屈折率を n_f , n_b とすると次の関係がある¹²⁾。

$$p = \rho_f / \rho_b = (n_f^2 - 1)(n_b^2 + 2) / (n_f^2 + 2)(n_b^2 - 1) \quad (2)$$

バルク TiO₂ の屈折率 n_b は Pulker 他^{20,21)} の報告では、 $n_b=2.76$ (単結晶ルチル), $n_b=2.565$ (単結晶アナターゼ) と記載されているが、測定波長は特に明記されていない。あるいは、 $n_b=2.605\sim2.901$ (ルチル, $\lambda=589$ nm), $n_b=2.488\sim2.561$ (アナターゼ, $\lambda=589$ nm) と λ は指定されているが、 n_b の値は幅がある。ここではバルク TiO₂ の n_b の分散特性として文献²²⁾ に記載の図を (1) 式を用いて $n_b(\lambda)$ の近似式を得た。この近似式においてバルク TiO₂ の $\lambda=550$ nm における n_b は 2.65 である。

本実験の TiO₂ 膜の p を (2) 式により計算した結果、 $V_{arc}=0, 20$ および 40 V で成膜した TiO₂ 膜の $400\leq\lambda\leq700$ nm の範囲内の p の平均値 p_{ave} は、それぞれ $p_{ave}=0.88, 0.90$ および 0.97 である。なお、 p は膜とバルクの屈折率の波長依存性が同一であれば、 λ に依らず一定値をとるが、異なる場合は p は計算上、波長依存性を示す。本計算で用いたバルク TiO₂ と TiO₂ 膜の屈折率の波長

依存性の影響は、前記波長の範囲で $V_{arc}=0$ V の膜で $p_{ave}(0.88)$ に対して p の変化幅は $0.87\sim 0.90$, $V_{arc}=20$ V の膜では $p=$ 一定 (0.90), $V_{arc}=40$ V では $0.94\sim 0.99$ となった。 $V_{arc}=40$ V の膜で波長依存性が出ているが、その変化幅の平均値に対する比率は約 5 % であり、これらの結果からここでの p の波長依存性は無視できる範囲内であると考えられる。一方、消衰係数 k については前記文献^{12, 13}) に基づく計算結果を Fig. 8 に示す。 k 値は計算条件に非常に敏感なため、正確さには問題があると思われるが、 V_{arc} の影響は比較的少ないように見える。本プロセスによる TiO_2 膜の k 値は短波長側 ($\lambda < 450$ nm) では 10^{-3} オーダであるが、 $450\text{ nm} < \lambda$ では 10^{-4} オーダにあり、RLVIP ($k=0\sim 21\times 10^{-4}$) あるいはIBSD (イオンビームスパッタ蒸着, $k=0\sim 15\times 10^{-4}$) の k 値¹⁸⁾ とほぼ同一の波長依存性を示している。

本プロセスで成膜した TiO_2 膜が高屈折率で比較的低い吸収である理由は、蒸発材料が Ti であることもあるが、本プロセスが前記の発光分析で示すように EBEP アシスト AVA プラズマの発生と共に化学的に活性な原子状酸素の発光強度の増加、言い換えれば活性 (励起) 酸素密度の増加と、酸素原子、分子イオン (O^+ , O_2^+) および Ti 原子イオン (Ti^+) 等のイオン密度の増加により、気相/基板表面での物理・化学的反応が促進されることによるものと考えられる。

4. 結 論

(1) 低圧力 ($\sim 2\times 10^{-2}$ Pa オーダ) で電子ビーム励起プラズマ (EBEP) を発生させ、正電位 (真空室 (アース電位) に対して) を印加した蒸着用電子銃の蒸発源 (ルツボ) から蒸気が発生させると、ルツボ直上に球状の強力で発光する EBEP アシスト陽極 (Anodic) 真空アーク (AVA) を応用した成膜プロセスを開発した。

(2) 本プロセスで導入ガスを酸素、蒸発材料をチタン (Ti) とした場合のプラズマを発光分析した結果、AVA の発生により、化学的に活性な原子状酸素、 Ti 原子の励起種密度の増加と原子状 (O^+) あるいは分子状酸素イオン (O_2^+) と Ti 原子イオン Ti^+ のイオン密度 (発光強度) が増加することを確認した。特に Ti^+ はアーク電流にほぼ比例して増加した。

(3) 本プロセスで Ti (蒸発材料) から成膜した TiO_2 膜の光学定数 (n, k) は、EBEP のみで成膜した膜 ($n=2.27, \lambda=550$ nm) と比較して、AVA を発生させた場合 ($V_{arc}=40$ V, $I_{arc}=18$ A), 膜の屈折率は $n=2.53$ ($\lambda=550$ nm) と増加した。バルク TiO_2 の屈折率の分散特性 ($n_0=2.65, \lambda=550$ nm) から、この膜の充填密度

p を計算すると 0.97 とほぼバルクと等しい値を得た。消衰係数 k は AVA の発生の有無に特に大きく依存せず、 450 nm より長波長側では 10^{-4} オーダで、イオンビームスパッタ (IBS) 膜と同等である。

〔文 献〕

- 1) J. M. Lafferty: *Vacuum arc, Theory and applications*, (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 2) C. W. Kimblin: J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 7 (1973) 3074.
- 3) S. Komiya and K. Tsuruoka: J. Vac. Sci. Technol., 13, 1 (1976) 520.
- 4) H. Randhawa: J. Vac. Sci. Technol., A7(3) (1989) 2346.
- 5) D. M. Sanders: J. Vac. Sci. Technol., A7(3) (1989) 2339.
- 6) T. Spalvins: J. Vac. Sci. Technol., 17(1) (1980) 315.
- 7) H. Ehrich: J. Vac. Sci. Technol., A6(1) (1988) 134.
- 8) M. Mausbach, H. Ehrich and K. G. Müller: Vacuum, Vol. 41, No. 4-6 (1990) 1393.
- 9) G. Musa, H. Ehrich and M. Mausbach: J. Vac. Sci. Technol., A12(5) (1994) 2887.
- 10) T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 366.
- 11) K. Toki, K. Kusakabe, T. Odani, S. Kobuna and Y. Shimizu: Thin Solid Films, 281-282 (1996) 401.
- 12) H. Demiryont, L. R. Thompson and G. J. Collins: Appl. Opt., Vol. 25, No. 8 (1986) 1311.
- 13) R. Swanepoel: J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16 (1983) 1214.
- 14) J. C. Manificat, J. Gasiot and J. P. Fillard: J. Phys. E: Sci. Instrum., 9 (1976) 1002.
- 15) B. Schmitt, J. P. Borgogno, G. Albrand and E. Pelletier: Appl. Opt., Vol. 25, No. 21, (1986) 3909.
- 16) H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter: Appl. Opt., Vol. 15, No. 12 (1976) 2986.
- 17) K. H. Guenther, B. Loo, D. Burns, J. Edgell, D. Windham and K. H. Müller: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 1436.
- 18) J. M. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Carniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther and A. Saxer: Appl. Opt., Vol. 28, No. 15 (1989) 3303.
- 19) H. A. Macleod: J. Vac. Sci. Technol., A4(3) (1986) 418.
- 20) H. K. Pulker, W. Haag, M. Bühler and E. Moll: J. Vac. Sci. Technol., A3(6) (1985) 2700.
- 21) H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter: Appl. Opt., Vol. 15, No. 12 (1976) 2986.
- 22) 飯田修一, 大野和郎, 神前 熙, 熊谷寛夫, 沢田正三 共編: 物理定数表, (朝倉書店, 東京, 1972) 第二版, p116.