

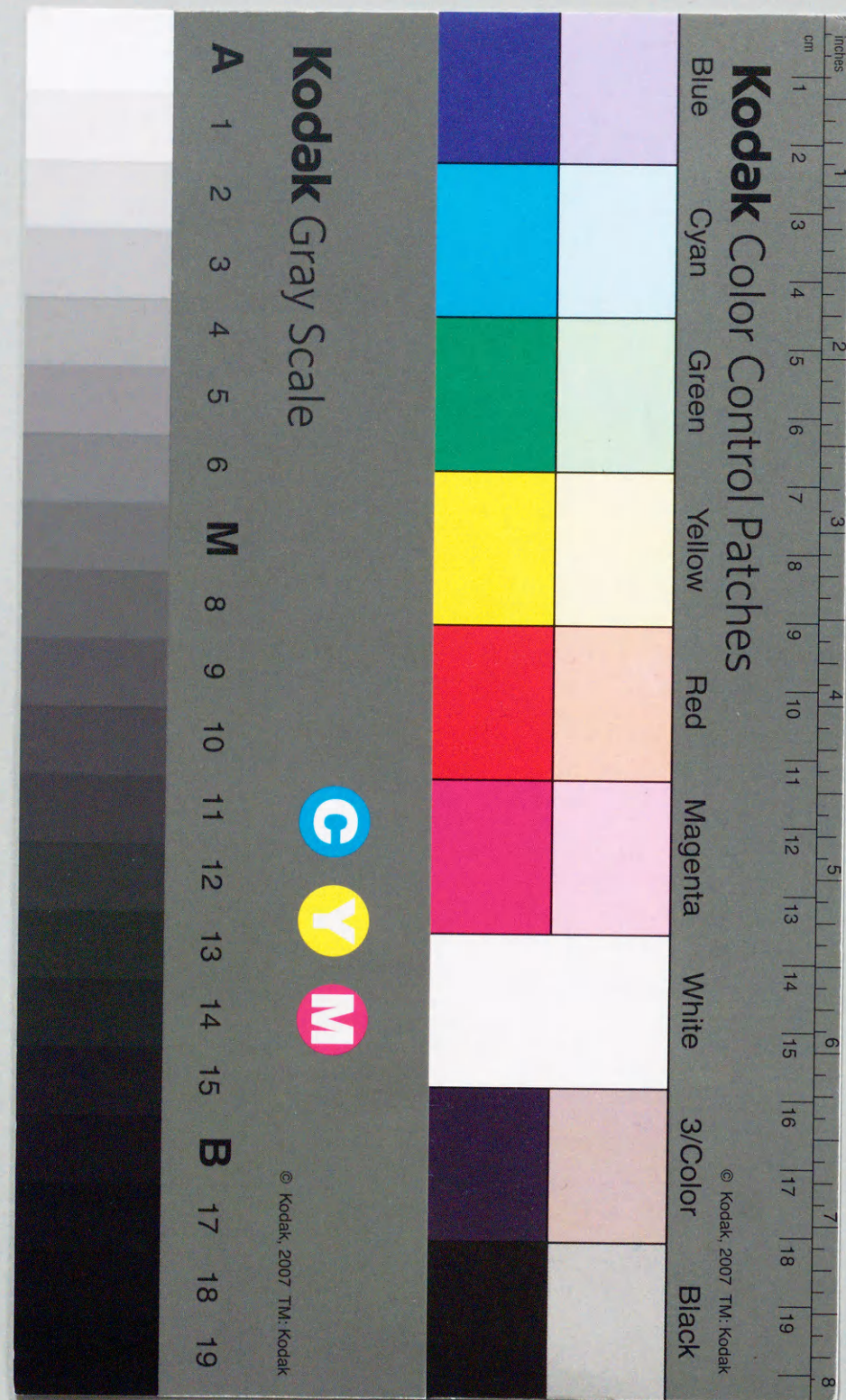
チタン陰極室素ガス真空アークプラズマにおける
励起・電離および蒸着プロセスに関する研究

1995年12月

博士（工学）

榊 守

豊橋技術科学大学



①

チタン陰極室素ガス真空アークプラズマにおける
励起・電離および蒸着プロセスに関する研究

1995年12月

博士（工学）

榊 守

豊橋技術科学大学

要 旨

アーク放電およびそのプラズマに関する研究は、電力用しゃ断器に発生する 1 atm (10^5 Pa) 以上の高気圧アークや高真空 (10^{-5} Pa) アークを対象としたものが多く、それらの中間圧力領域 (0.1~10 Pa) である中真空アークに関する研究は比較的少ない。中真空アーク放電がプラズマプロセスへ適用されるようになって以来、プラズマ特性、生成膜の膜質およびそれらの関連性などに関する研究成果が最近多数報告されるようになってきた。中でも、陰極にチタンを用い、窒素ガスを導入した真空アーク蒸着装置によって窒化チタン (TiN) 薄膜の生成が実用化されてくるのに伴いそれに関する研究成果が徐々に報告されるようになってきた。しかしながら、反応性ガスを含む中真空アークプラズマ内での荷電粒子やラジカルの挙動は、各種イオンの生成メカニズムやコーティング薄膜の形成メカニズムを追及するうえで重要であるにもかかわらず、高真空アークプラズマと比べて、研究が進んでいない。TiN 薄膜形成プロセスにおいて、プラズマ中には、陰極からのチタン原子、チタンイオンおよび励起窒素分子などが存在しているが、TiN の反応メカニズムは勿論のこと、それらプラズマ構成粒子の生成プロセスも未だに明確にはされていない。

本研究の目的は、中真空アークプラズマ中のプラズマ構成粒子の生成プロセスと TiN 反応プロセスを明確にすることである。本論文では、窒素分子の励起・電離プロセスおよびチタンの電離・再結合プロセスについて考察し、最後に、TiN 反応のプロセスモデルを提案している。

本論文は 6 章から構成され、第 1 章では、本研究の概要と真空アーク放電の原理および真空アーク蒸着法の背景について述べている。

第 2 章では、プラズマ構成粒子について述べている。分光測定結果から、プラズマ中に存在する粒子種としては Ti^{++} 、 Ti^+ 、 Ti 、 N_2^+ 、励起 N_2^* があり、TiN 分子からのスペクトルは観測されないことを示している。

第 3 章では、静電プローブ法を用いてプラズマを計測し、電子温度、電子密度および電子エネルギー分布について述べている。電子温度は、圧力の増加とともに 3.08 から 0.28 eV まで減少する。エネルギーは 10^{-1} Pa の圧力域では高電子エネルギー群と低電子エネルギー群が混在する bi-Maxwell 分布を呈し、一方、10 Pa の圧力域では低電子エネルギー群のみの Maxwell 分布を呈す

ることを示している。また、電子密度は 10^9 から 10^{11}cm^{-3} のオーダーであり、圧力の低下とともに、プラズマはチャンバー空間全体に様に拡散することを示している。また、電子密度の圧力依存特性と発光スペクトル強度の圧力依存特性との相関から、プラズマ中の大多数を占めるイオンは Ti^+ であること明らかにしている。さらに、電子エネルギー分布に関して、その分布の裾野は広く、最大値は16.9から21.7eVに達すると推定している。

第4章では、イオンのエネルギー分布を測定するために、差動排気を施した格子型エネルギー分析器を試作し、チタンイオンのエネルギー分布を計測している。さらに、平板プローブを用いてイオン電流を計測し、イオンの運動の方向性について考察している。イオンのエネルギー分布は、圧力の低下とともに、指向性が強く、速度も速くなることを示し、ビーム性の存在を明らかにしている。

第5章では、プラズマ構成粒子(N_2^* 、 N_2^+ 、 Ti^{++} 、 Ti^+ 、 Ti)とTiNの生成メカニズムを電子温度、電子エネルギー分布、電子の最大エネルギー、スペクトル強度および生成膜の分析から考察している。その結果、窒素分子の励起・電離は高エネルギー電子の衝突によるものと考えられた。また、陰極から Ti^{++} の形で放出されたチタンイオンは、プラズマ中で電子との再結合によって、 Ti^+ や Ti が生成され、圧力の上昇とともに Ti がより多く生成されることを示している。TiNの化合は、プラズマ中の反応ではなく、励起窒素分子が基板表面に付着し、その窒素分子が、チタンイオンによって解離しチタンと反応する表面反応と推測している。

第6章では本研究で明らかにされた中真空アークプラズマの特性とTiN薄膜生成過程を総括し、今後の課題と展望について述べている。

Excitation · Ionization and Deposition Processes in Nitrogen

Vacuum Arc Plasma with Titanium Cathode

Summary

Many studies on high pressure or high vacuum arc plasma have been carried out, which are concerned with power circuit breakers. Recently, medium- vacuum (0.1 ~ 10 Pa) arc plasmas have been applied to the physical vapor deposition (PVD) process. As to such arc plasmas, plasma characteristics, deposited film properties and relation between them have been reported. In particular, TiN films are able to be made in Ti cathodic N_2 vacuum arc plasmas, and studies on TiN films are many.

For such cathodic arc plasmas, measurement of energy and density of electron, ion and radical particle is essential to recognize the formation process of plasma particle and deposited film. However, phenomena of the cathodic arc plasmas are still poorly understood compared with those of high vacuum arc plasmas.

The aim of this study is to clarify the formation process of plasma particles and the reaction process of TiN film. Excitation · ionization processes of nitrogen molecules, ionization · recombination processes of titanium atoms in the medium- vacuum arc plasmas were investigated to propose a model of the process.

This thesis consists of 6 chapters. The background and the purpose of this study, and the principle of the cathodic arc plasma are introduced in chapter 1.

In chapter 2, particles in the plasma are identified by spectroscopic measurements. It is clarified that the medium- vacuum nitrogen arc plasma with titanium cathode contains Ti neutral atoms, Ti^+ , Ti^{++} ions, excited N_2 molecules and N_2^+ ions. TiN spectra are not able to be observed in the plasma space.

In chapter 3, electron temperature, electron density and electron energy distribution are measured using an electrostatic probe technique. The electron temperature decreases from 3.08 to 0.28 eV with increasing pressure from 0.1 to 30Pa. The electron energy distribution is bi-Maxwellian at pressures below 0.1 Pa, while it changes to mono-Maxwellian distribution at pressures above 1 Pa. The electron density is about 10^9 to 10^{11}cm^{-3} . The plasma spreads more uniformly inside the chamber as the pressure decreases. Measured results of the spectral intensity and the electron density suggest that the major ion species in the plasma

space is Ti^+ . The distribution of electrons emitted from the cathode spot is fairly broad and the maximum energy reaches about 20 eV.

In chapter 4, a new type of retarding grid ion energy analyzer with a differential evacuation unit is proposed. The ion energy distribution is measured by this analyzer. In addition, the ion current is measured using a plane probe so that the behavior of ion species may be characterized. The results indicate that the ion move directional with a beam component and its energy increases with decreasing pressure.

In chapter 5, the formation processes of the particles (N_2^* , N_2^+ , Ti^{++} , Ti^+ , Ti) in the plasma and the reaction process TiN deposited on substrate are considered based on the electron temperature, the electron energy distribution, the maximum electron energy, the ion energy distribution, the spectral intensity and analysis of the deposited films. It is concluded that N_2 molecules are excited and ionized by collision with high energy electrons in the plasma, and Ti^{++} ions emitted from the cathode spot are recombined with electrons to form Ti^+ ions and Ti neutral atoms. Relative amount of Ti atoms increases with increasing pressure at above 10 Pa. It is also indicated that the TiN film is deposited on the substrate surface by three steps; first the excited N_2^* ($A^3\Sigma_u^+$ state) adheres on the substrate surface, then the N_2 dissociates by collision with Ti^+ , and finally N reacts with Ti .

Finally, in chapter 6, the principal results of the plasma properties, the excitation-ionization process of plasma particles and the deposition process of TiN are summarized, and also several subjects to be solved in future are mentioned.

	ページ
第1章 序論	1
1. 1 本研究の目的と概要	1
1. 2 真空アーク放電の原理	3
1. 2. 1 真空アークの放電の放電領域	3
1. 2. 2 高・中真空圧力域のアーク放電と大気圧アーク放電の相異	3
1. 2. 3 陰極点の現象	6
1. 2. 4 陰極点から放出される物質	8
1. 2. 5 陰極点からのイオン流と電子流	11
1. 2. 6 溶融粒子の角度分布	16
1. 2. 7 陰極点の移動方向の制御法	17
1. 3 真空アーク蒸着法の歴史	18
1. 4 本論文の構成	21
参考文献	22
第2章 アークプラズマの分光診断	27
2. 1 はじめに	27
2. 2 実験装置	27
2. 2. 1 実験装置の構成	27
2. 2. 2 プラズマ分光測定システム	27
2. 3 放電条件	29
2. 4 分光測定結果	29
2. 4. 1 プラズマ中に含まれる粒子種	29
2. 4. 2 Ti および Ti イオンからのスペクトル強度の圧力依存性	33
2. 4. 3 N_2 および N_2^+ からのスペクトル強度の圧力依存性	39
2. 5 むすび	43
参考文献	44

第3章 電子温度・密度および電子エネルギー分布の計測	45
3.1 はじめに	45
3.2 静電プローブの構造	45
3.3 プローブによる測定	47
3.3.1 プローブ特性と電子温度	47
3.3.2 プラズマ電位とフローティング電位	53
3.3.3 電子密度	55
3.4 プラズマ中のイオン	57
3.5 電子のエネルギー	64
3.5.1 電子のエネルギー分布	64
3.5.2 最大電子エネルギー	66
3.6 むすび	70
参考文献	71
第4章 イオンのエネルギー分布およびイオン運動の方向性	73
4.1 はじめに	73
4.2 格子型イオンエネルギー分析器	74
4.2.1 格子型エネルギー分析器 (GEA)の構造と測定法	74
4.2.2 イオンエネルギー分布の測定結果	77
4.2.2 (a) イオンエネルギー分布の測定例	77
4.2.2 (b) イオンエネルギー分布の陰極からの距離に対する依存性	79
4.2.2 (c) イオンエネルギー分布の圧力依存性	79
4.2.3 ビーム性イオンの存在の可能性	82
4.3 差動排気型イオンエネルギー分析器による計測	84
4.3.1 差動排気分析器の構成	84
4.3.2 イオンエネルギー測定原理	85
4.3.3 アーク放電条件	91

4.3.4 エネルギー分析器の特性	91
4.3.4 (a) 入射オリフィスのバイアス電位の決定	91
4.3.4 (b) 差動排気の効果	94
4.3.5 イオンのエネルギー分布	98
4.3.5 (a) エネルギー分布の概略	98
4.3.5 (b) 二成分イオンエネルギー分布	103
4.4 平板プローブを用いたイオンの診断	108
4.4.1 平板プローブの構造と実験方法	108
4.4.2 プローブ測定結果	108
4.4.3 Ti^+ と Ti^{++} からのスペクトル強度との比較	111
4.5 むすび	116
参考文献	117
第5章 プラズマ構成粒子の励起・電離メカニズムとTiN反応モデル	119
5.1 はじめに	119
5.2 実験装置の構成	119
5.3 N_2 の励起・電離プロセス	119
5.3.1 N_2^+ および励起 N_2 のスペクトル強度の再検討	119
5.3.2 N_2^+ および励起 N_2 の生成プロセス	120
5.4 チタンイオンの生成プロセス	123
5.4.1 Ti^{++} 、 Ti^+ およびTiのスペクトル強度の再検討	123
5.4.2 Ti^{++} 、 Ti^+ およびTiの生成プロセス	124
5.5 TiNの生成プロセス	126
5.6 むすび	131
参考文献	132

第6章 総括	134
謝辞	137
付録A 研究業績	139
A. 1 原著論文	139
A. 2 口頭発表	140
A. 2. 1 国内会議発表	140
A. 2. 2 国際会議発表	141

第1章 序論

1. 1 本研究の目的と概要

真空の圧力領域は低真空（100Pa以上）から超高真空（ 10^{-7} Pa以下）に至るまで広範囲に渡っているが、本研究で主として取り扱う0.1～10Paの圧力範囲は中真空と呼ばれているので¹⁾、そのような雰囲気中で点弧されるアークを中真空アークと称することにする。

最近、この中真空アークを応用したアーク方式PVD（Physical Vapor Deposition：物理的蒸着）装置による新素材開発技術が展開されている。この装置はPVD法の一種であるが、他にはない多くの特徴を持っている（表1-1に他のPVD法と比較したものを示す）。アーク方式PVD法の場合、蒸発物質を陰極金属表面から陰極点（Cathode spot）を介して直接蒸発させるので、真空蒸着法や電子ビーム法で用いる“るつぼ”などの容器を必要としないので蒸発物質の純度が高い。また、陰極全体は溶融しないので、陰極（イオン源）を上下、左右に自在に多数配置できる。したがって、装置の大型化が容易で、複雑異形品にも均一に表面被覆することができる。さらに、金属蒸気のイオン化率やイオンエネルギーが高いので、成膜速度も速く、密着性が良いことなどの特徴が注目されている²⁾。

本装置はすでに工具工業分野で種々の化合物の成膜に利用されているが、中でも窒化チタン（TiN）膜は高融点、高硬度で熱伝導性にも優れているため、切削工具の耐摩耗性被膜として実用化されている³⁾。しかしながら、この技術の開発は生成された膜の性能評価の観点から現象論的あるいは経験的な手法に基づいて行なわれてきており、プラズマパラメーターと膜特性との関連を追求している研究は少ない。

アーク放電の研究は、1 atm以上の高気圧アークや真空しゃ断器に発生する高真空アークに関するものが多く、その中間領域である中真空アークに関する研究は比較的少ない。真空アーク放電がプラズマプロセッシングへ適用されるようになって以来、プラズマ特性、生成膜の膜質およびそれらの関連性などに関する研究成果がここ10年で多数報告されるようになってきた。中でも、陰極にチタンを用い、窒素ガスを導入した真空アーク蒸着装置によって窒化チタン（TiN）薄膜の生成が実用化されてくるのに伴いそれに関する研究成果が徐々に報告されるよう

になってきた^{4, 5)}。

プラズマ構成粒子の生成メカニズムに関して、Demidenkoらはチタン陰極窒素ガス雰囲気アーク ($10^{-3} \sim 1\text{Pa}$) のスペクトル強度—圧力特性を計測し、 N_2^+ の生成メカニズムを推論している⁴⁾。Martinらは、TiおよびTiN薄膜の結晶の方向性について報告している⁵⁾。最近では、CrN、TiAlN、TiZrNなどのコーティング技術が開発されつつある⁶⁾。さらに、真空アークプラズマをイオン注入装置のイオン源として用いる開発研究も活発に行われてきている⁷⁾。

しかしながら、反応性ガスを含む中真空アークプラズマ内での荷電粒子やラジカルの挙動は、各種イオンの生成メカニズムやコーティング薄膜の生成メカニズムを追及するうえで重要であるにもかかわらず、高真空アークプラズマと比べて、研究が進んでいないようである。例えば、TiN薄膜の場合、プラズマ中には、Ti、Tiイオンおよび励起 N_2 などを含んでいるが、それらの生成プロセスは未だに明確にはされていない。

本研究の目的は、中真空アークプラズマを構成する粒子の生成プロセスとTiN反応プロセスを明確にすることである。

本論文では、 N_2 の励起・電離プロセスおよびTi電離・再結合プロセスについて検討し、最後に、TiN反応のプロセスモデルを提案する。

表 1-1 各種PVDプロセスの特徴

Process	Source of ion and/or atom	Overall source temperature	Ionization ratio (%)	Energy of particle (eV)	Macro-particle	Ref.
Cathodic arc	Cathode	Low	10 ~ 90	10 ~ 100	Exist	8)~12)
Magnetron sputtering	Target	Generally low	< 1	0 ~ 10	No	13),14)
E-beam evaporation	Crucible	High	0.1 ~ 0.3	< 1	No	14)

1. 2 真空アーク放電の原理

1. 2. 1 真空アーク放電の放電領域

典型的な低圧放電における放電電圧—電流特性を図1-1に示す。この電圧—電流特性は電流値によって6つの領域に分けられている。図中Aの領域はタウンゼント放電、Bは前期グロー放電、Cは正常グロー放電、Dは異常グロー放電、Eはグローアーク移行領域、Fはアーク放電の領域と呼ばれている^{1 5)}。CVD法 (Chemical Vapor Deposition : 化学的蒸着) で利用されているのはCの領域であり、スパッタリングではDの領域の放電プラズマを利用している。高・中真空アークによるPVD法はFの領域に属する。この領域は放電電圧が低く、放電電流が大きい。なお、このアーク電圧は、電流の上昇とともに高くなり、圧力にも依存する値をとることが知られている。

1. 2. 2 高・中真空圧力域のアーク放電と大気圧アーク放電の相異

高真空および中真空領域のアーク放電と大気圧アーク放電では、アーク電圧—アーク電流特性、あるいは陰極点 (Cathode spot) の存在など電気的な特性は似ているものの、陽極表面の現象やプラズマの形態が異なっている。例えば、プラズマ形態に関し、大気圧アークプラズマは集束した陽光柱 (Constricted column) であるのに対し、高・中真空領域のアークプラズマは圧力容器にほぼ一様に拡散した陽光柱 (Homogeneous column) を呈し、その様相はグロー放電のプラズマに似ている。二つの圧力域による放電様相の相異の概要を表1-2に示す。数kA以上の大電流、高・中真空アーク放電では陰極および陽極からの電極材料物質の蒸発が盛んになるため、この放電の様相は大気圧アーク放電と似たものになると考えられる。高・中真空アークに特有な放電特性およびプラズマ形態は数kA以下の低電流のアーク放電に現われる。この場合、陰極表面上に1～数個の陰極点が存在し、陰極表面全体をランダムに動き回る。また陽極点には存在しない。陰極点の個数は、陰極材料によって異なるものの、アーク電流がおおよそ100A以下では1個であり、アーク電流を増加させると陰極点の個数は増加する。

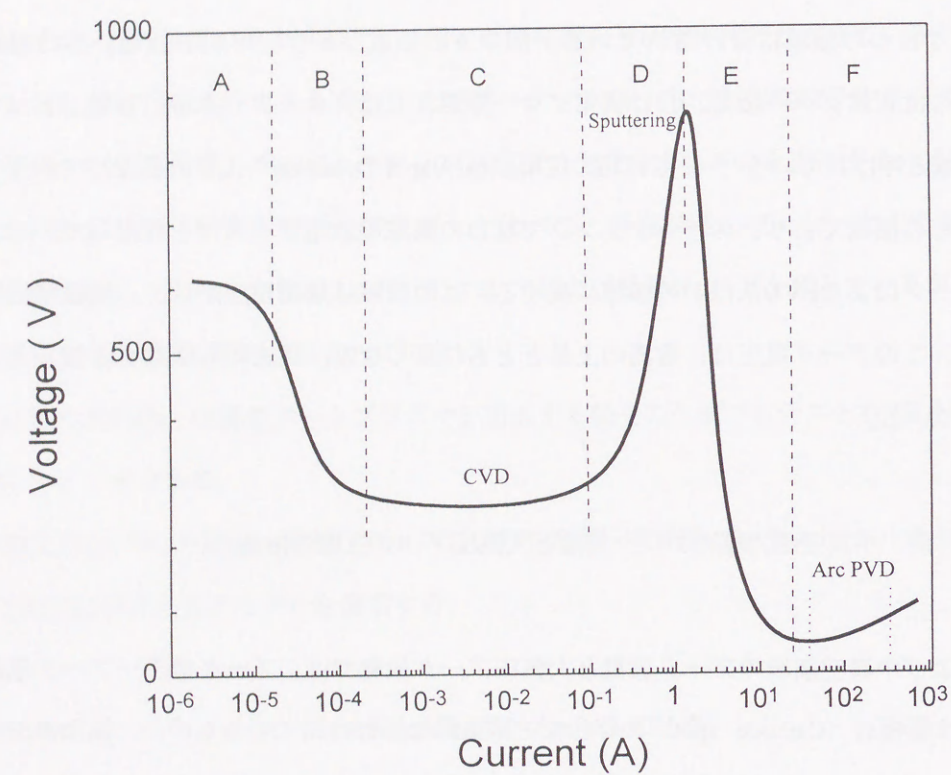


図1-1 低圧放電における放電電圧—電流特性
の例¹⁵⁾

表1-2 高・中真空領域のアーカ放電と大気圧アーカ放電との比較⁸⁾

	Arc discharge at high-medium vacuum		Arc discharge at atmosphere
	Low current (< kA)	Large current (> kA)	pressure
Discharge voltage	10~30V	10~30V	10~30V
Discharge current	> 10A	> kA	> few ampere
Spark for ignition	Need	Need	Need
Erosion of electrode	Cathode	Cathode and anode	Cathode and anode
State of plasma	Homogeneous column	Constricted column	Constricted column
Cathode spot	1~few	One	One
Anode spot	No	One	One

1. 2. 3 陰極点の現象

中真空アークPVD法でのアーク電流300A以下を用いることが多く、この電流域では陽極点は存在せずに、陰極点のみ存在し（表1-2参照）、陰極はその表面から消耗する。中真空アークPVD法では陰極から放出される陰極材料原子およびイオンを利用したコーティングを行っている。そこで、どのような機構で陰極点から、原子およびイオンが放出されるかについて以下で説明する。しかし、陰極点で生じている現象を説明するモデルは多く提案されているものの確立された理論は残念ながら未だにない。ここでは、現在もっとも有力な説と考えられているDaalderの説¹⁶⁾に基づいて述べることにする。

真空アーク放電を観測すると、ランダムに移動している陰極点は輝いていることがわかる。これは、高密度のイオンが集まった空間電荷領域と考えられ、陰極点上数 μm の距離に存在していると言われている。したがって、この空間電荷領域と陰極表面との間には強電界が生じていることになる。この電界により空間電荷領域のイオンは陰極方向とプラズマ方向の両方向に加速されることになる。陰極方向に加速されたイオンは、陰極表面に衝突し、陰極表面の一部分を加熱する。なお、このイオンの衝撃加熱が直接陰極表面を蒸発させイオン化させているというJüttner¹⁷⁾の説もある。Jüttnerの説から導かれる陰極点の生存時間（寿命）はDaalderの説から導かれるものより長く $1\mu\text{s}$ 以上となる。図1-2に示す陰極機構のモデル図のように、陰極表面の電界集中のおこりやすい場所（例えば微小突起や仕事関数の小さい箇所；結晶粒界など）から電子の電界放出が始まる。このように、局所的な電子放出密度の高い箇所ができると、その箇所に電流が集中し、ジュール加熱により温度は上昇する。その結果、熱電子の放出が始まり、電流の集中がさらに強くなり、また温度もさらに上昇する。このような正のフィードバック機構によって、短時間（100ns以下）の内に陰極表面の局所的な場所に爆発的な現象が生じる。その範囲は極めて小さく、直径 $2\sim 10\mu\text{m}$ のオーダーであることが、放電後の陰極表面の電子顕微鏡観測によってわかっている。この範囲が陰極点（Cathode spot）と呼ばれるものである。この範囲にアーク電流の大部分が流れるため、電流密度はおおよそ $10^8\text{A}/\text{cm}^2$ と高くなり、この部分の温度は銅陰極の場合8000K以上になると報告されている。この温度は陰極材料の融点よりもかなり高い。このために、陰極点近傍での陰極材料原子の密度は高いものとなる。局所

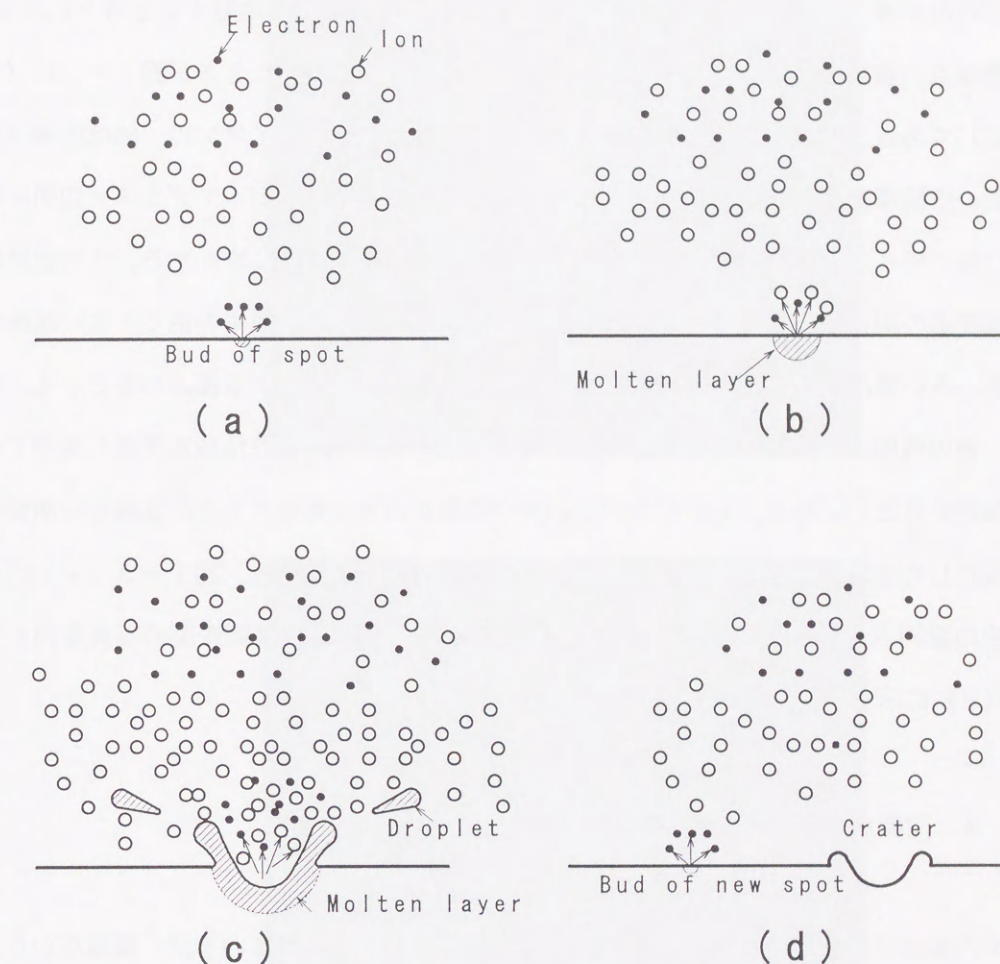


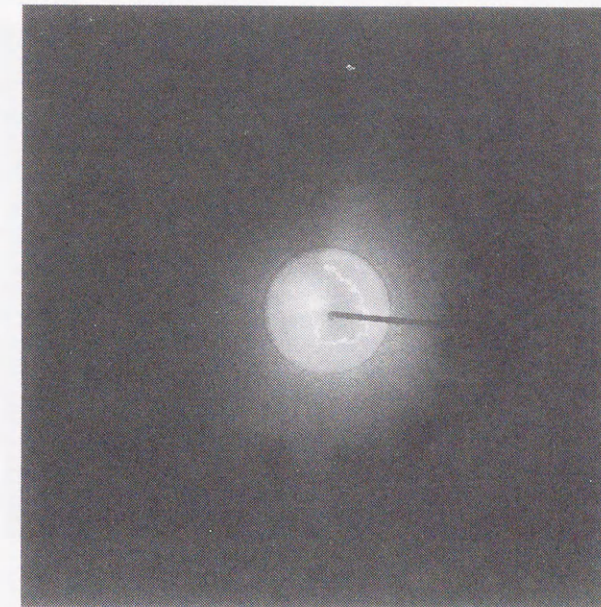
図1-2 陰極点の発生・消滅の機構¹⁶⁾

的高密度、高温のため、陰極点近傍では電子を含めた粒子間の温度が等しい、いわゆる局所熱平衡（LTE: Local Thermodynamic Equilibrium）が成立しているとも考えられている¹⁸⁾。さらに、この局所的高密度、高温のために陰極から放出された原子の全てが電離すると考えられている。また、陰極点の爆発後には、クレーター状の痕跡が残る。以上のプロセスが図1-2の（b）から（d）である。このようにして陰極点から放出された陰極金属イオンの一部は陰極点前面近傍の正の空間電荷層（イオン雲）によって作られる強電界を振り切ってプラズマ空間に飛び出す、多くのイオンは陰極表面に引き戻されて空間電荷層の形成に寄与する。この空間電荷層と陰極表面の間の強い電界のために（d）に示すように別の電界集中の生じやすい場所や仕事関数の小さい場所から電子の電界放出が始まり、この場所が新しい陰極点の芽となる。このように、前の陰極点が活動中に次の陰極点の芽が発生すると、陰極点は順次更新し真空アーク放電は持続することになる。しかしながら、次の陰極点の芽が発生する前に陰極点の活動が偶発的に停止した場合には、その時点でアーク放電は停止（消弧）する。図1-3（a）（b）に放電中の陰極点の動きと、Daalderによって撮影された放電後の陰極表面の写真を図1-4（a）（b）に示す。

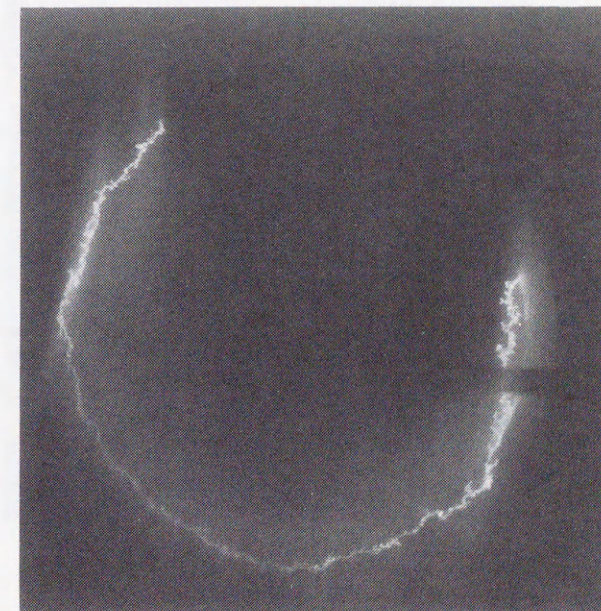
1. 2. 4 陰極点から放出される物質

アークPVD法で重要な役割を持つものはイオンであると考えられているが、陰極点からはイオンの他に電子と陰極金属の溶融粒子（DropletまたはMacro particleとも呼ばれる）および中性原子が放出される。中性原子は全放出量の1~2%と報告されており、大部分は電子、イオンおよび溶融粒子である。陰極点から放出された後、プラズマ空間に向かう電子はアーク電流の主な成分である。

イオンは多価イオンとして陰極点から放出される。例として表1-3に100Aの銅陰極真空アーク放電で計測されたイオンの電荷数、割合およびそれらの運動エネルギーを示す。また、種々の陰極を用いた場合のイオンの電荷数別の割合を表1-4に示す。イオンの放出方向はおおよそ陰極表面に対して垂直方向であるが、角度分布は陰極垂直軸に対して $\cos^2 \theta$ 分布であると報告されている。また、イオンの放出量はアーク電流に比例することがイオン電流の測定



(a)



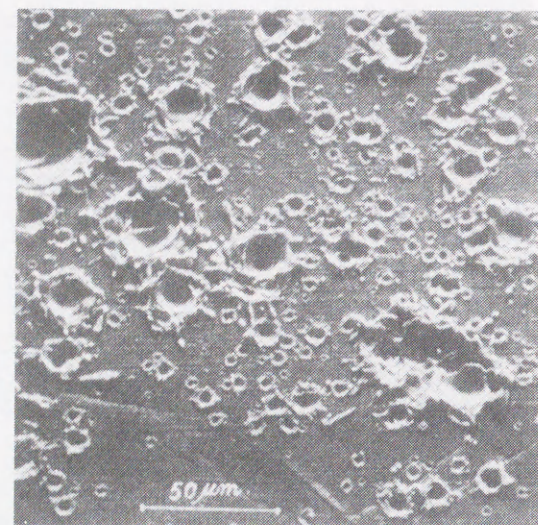
(b)

図1-3 陰極点の軌跡

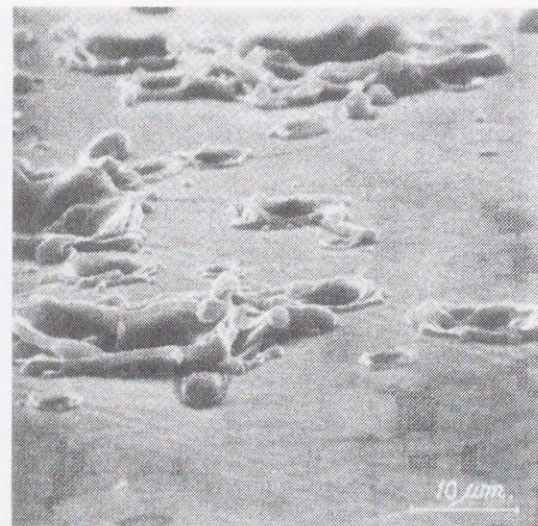
陰極: Ti (外径64mm)、アーク電流: 50A、窒素導入圧力: 1Pa

(a)シャッタースピード: 1/125s, f: 8, フィルター: ND4, レンズ: 50mm

(b)シャッタースピード: 1/125s, f: 8, フィルター: ND8, レンズ: 200mm



(a)



(b)

図1-4 真空アーク放電後の陰極表面の状態⁹⁾ (電流: 10A, 陰極: Cd)

(a) 撮影傾き: 30°

(b) 撮影傾き: 70°

表1-3 100A銅陰極真空アークから放出されるイオンの割合²⁵⁾
および運動エネルギー¹⁶⁾

Ion	Ratio (%)	Peak energy (eV)	FWHM (eV)
Cu ⁺	30	57	33
Cu ⁺⁺	55	96	40
Cu ⁺⁺⁺	15	126	54

から明らかにされている¹⁹⁾。真空アーク放電の消弧現象は、前節に述べたように偶発的な要因も確かにあるが、アーク放電の不安定性に起因することが多い。例えば、アーク電流が小さい(20A以下)ときは、陰極点で発生する荷電粒子数よりも、プラズマ空間からチャンパー壁面に拡散により消失する荷電粒子が多いのでアーク放電は不安定になることが知られている。これは、陰極材料に関係し、大気圧での蒸気圧が低い材料ほど不安定であるとの報告もある²⁰⁾。このプラズマ中の荷電粒子密度の低下によって、アーク放電はプラズマを維持できなくなり、放電は消弧に至る。実際、中真空アークではあるが、チタン陰極、1 Paのもとでアークを安定に持続させるためには40A以上に必要がある。

1. 2. 5 陰極点からのイオン流と電子流

前節において、陰極点からは、イオン、電子、陰極金属蒸気(中性原子)および溶融金属が放出されることを述べた。これらの内、イオン、電子および中性原子の流れ方向を示したモデル図を図1-5に示す。Kutzner と Miller²¹⁾はこのモデルに基づいて、アーク電流の維持メカニズムを次のように説明している。

陰極点から放出された中性原子束 I_n は電離領域 (Ionization zone) 内で電子束 I_{ec} の衝突によって

表 1-4 各種陰極材料の陰極点から放出されるイオンの割合

Element						Element					
Ref	1+	2+	3+	4+	5+	Ref	1+	2+	3+	4+	5+
C	22)	100				Nb	22)	1	24	51	22
	23),24)	100					23),24)	5	46	37	12
	25)	96	4			Mo	22)	2	21	49	25
	26)	98	2				23),24)	14	47	28	11
Mg	22)	46	54				25)	16	69	13	1.5
	23),24)	37	63				28)	3	33	42	19
	27)	50	50				29)	3	43	42	10
											1.5
Al	22)	38	51	11		Pd	22)	23	67	9	1
	23),24)	56	39	15			23),24)	39	57	4	
	27)	60	28	2		Ag	22)	13	61	25	1
	28)	49	44	7			23),24)	32	59	9	
Si	22)	63	35	2			25)	65	34		
	23),24)	56	42	2		Cd	22)	68	32		
Ti	22)	11	75	14			27)	99.7	0.3		
	23),24)	6	82	12		In	22)	66	34		
	28)	27	67	6			23),24)	88	12		
Cr	22)	10	68	21	1	Sn	22)	47	53		
	23),24)	25	67	8			23),24)	53	47		
	28)	16	68	14	2	Gd	22)	2	76	22	
Fe	22)	25	68	7			23),24)	6	81	13	
	23),24)	31	64	5		Ho	22)	2	66	32	
	28)	54	46	0.5			23),24)	15	76	9	
Co	22)	34	59	7		Ta	22)	2	33	38	24
	23),24)	47	49	4			23),24)	13	39	28	18
Ni	22)	30	64	6			25)	13	35	28	13
	23),24)	53	44	3			23),24)	8	34	36	19
	25)	48	48	3		W	22)	2	23	43	26
Cu	22)	16	63	20	1	Pt	22)	12	69	18	1
	23),24)	44	42	14			23),24)	69	29	2	
	25)	30	55	15		Au	22)	14	75	11	
	28)	38	55	7			23),24)	44	54	2	
Zn	22)	80	20			Pb	22)	36	64		
	23),24)	86	14				23),24)	64	36		
Zr	22)	1	47	45	7	Th	22)	-	24	64	12
	23),24)	9	55	30	6		23),24)	3	15	70	12
	25)	14	60	21	5						
	27)	65	33	2							

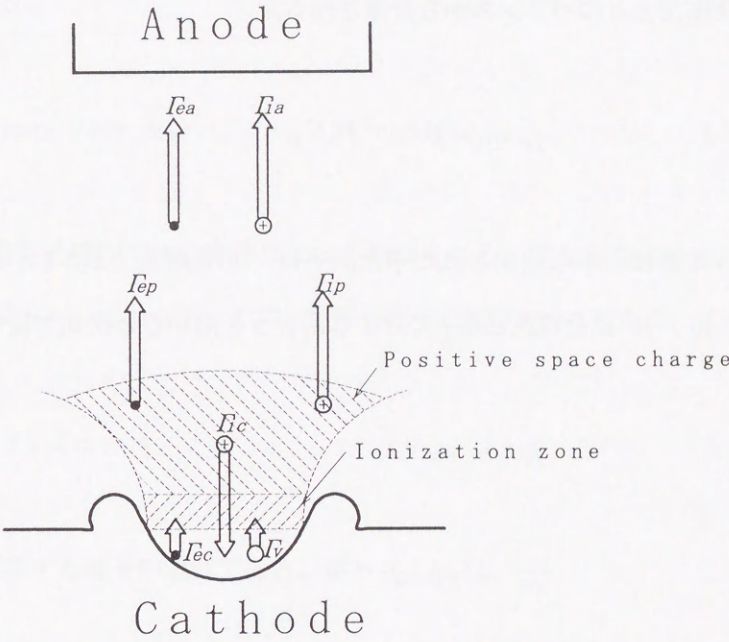


図 1-5 陰極点およびその近傍におけるイオン、電子および中性原子の流れ²¹⁾

電離させられる。真空アークの場合、陰極点の電離領域近傍とプラズマ空間の高い圧力勾配^{30、31、32})により、これらイオン束 Γ_{ip} と電子束 Γ_{ep} はプラズマ方向に加速される。一方、電離領域において、プラズマ方向とは逆方向、すなわち陰極方向に加速されるイオン束 Γ_{ic} も存在する。この Γ_{ic} は、イオンリッチになっている正の空間電荷の存在によるものである。

全アーク電流に対するイオン電流の割合は、陰極点から流出するイオン束密度 j_{ip} と流入するイオン束密度 j_{ic} とのバランスから計算される。

$$j_{ip} + j_{ic} = Z \cdot e \cdot \Gamma_v \cdot \alpha \quad (1-1)$$

ここで、 α は陰極点から放出された中性原子束 Γ_v の電離度、 Z はイオンの平均電荷数、 e は素電荷である。 j_{ip} 、 j_{ic} は全電流密度 j に対する割合 γ を用いると次式で表される。

$$j_{ip} = \gamma_{ip} \cdot J \quad (1-2)$$

$$j_{ic} = \gamma_{ic} \cdot J \quad (1-3)$$

種々の陰極材料を用いた実験結果によると、中性原子束の電離度は $\alpha = 0.7 \sim 0.9^{10、33、34)}$ 、 $\gamma_{ic} = 0.1 \sim 0.2^{30、34)}$ 、 $\gamma_{ip} = 0.07 \sim 0.1^{10)}$ のオーダーであると報告されている。 α の値から、電離領域での中性原子は、ほとんど電離していると言える。また、 γ_{ic} と γ_{ip} とがほぼ同程度であることから、電離領域からプラズマ中に向かうイオン束 Γ_{ip} と陰極方向に向かうイオン束 Γ_{ic} とはほぼ等しい($\Gamma_{ip} \approx \Gamma_{ic}$)と考えられている^{30、35)}。

陽極方向に運動するイオンの速度 v_{id} は $1 \sim 2 \cdot 10^4$ m/sであり^{25、36)}、そのイオンの熱速度 v_{iT} との比 v_{id}/v_{iT} は $5 \sim 10$ となる^{25、37)}。従って、真空アーク放電における陰極から放出されたイオン束は陽極方向にビーム状に進むものと考えられている。

イオン束 Γ_{ip} の加速メカニズムに関しては議論の分かれるところであり、現在も明確な理論は構築されてはいない。しかしながら、2つの代表的なモデルが提案されている。Potential hump (PH) 理論^{12、25、27)} Gas dynamic (GD)理論^{30、31、38)}である。PH理論では、イオンは陰極近

傍の正イオンの空間電位によって、静電的に加速されると仮定している。GD理論では、高速電子束との衝突および圧力勾配によってイオンは加速されると仮定している。従って、PH理論では、イオンが得る運動エネルギーはそのイオンの価数に比例し、GD理論では価数には依存しない。実験結果では両者の平均的な値が得られている。

他方、アークプラズマに向かう電子束 Γ_{ep} はアーク電流を維持する主要な成分であり、その電流密度 j_{ep} は次式で表される。

$$j_{ep} = (1 + \gamma_{ip}) \cdot j = (1.07 \sim 1.1) \cdot j \quad (1-4)$$

Γ_{ep} はアークプラズマが電気的中性である条件によって制限される。すなわち、イオン束 Γ_{ip} によって制限されることになる。したがって、イオン密度と電子密度は $n_i = n_e$ であり、 $\Gamma = v \cdot n$ より

$$\Gamma_{ep}/v_{ed} = \Gamma_{ip}/v_{id} \quad (1-5)$$

ここで v_{ed} は陽極方向へ運動する電子の速度である。従って、 v_{ed} は、

$$\begin{aligned} v_{ed} &= v_{id} \cdot (\Gamma_{ep}/\Gamma_{ip}) = v_{id} \cdot [(1 + \gamma_{ip})/\gamma_{ip}] \\ &= v_{id} \cdot [(1.07 \sim 1.1)/(0.07 \sim 0.1)] \\ &= v_{id} \cdot (11 \sim 15.7) \\ &= (1 \sim 3) \cdot 10^5 \text{ m/s} \end{aligned} \quad (1-6)$$

となる。一方、一般的な真空アークプラズマ中の電子の温度は $1 \sim 3$ eV程度であり、熱運動速度 v_{eT} は 10^6 m/sのオーダーである^{34、39)}。この値は v_{ed} の値よりも1桁程度大きい。このことから、電子の運動に関しては、電子はビーム性を持たず、熱運動しながら陽極方向に v_{ed} の速度でドリフトしていくと考えられている。

以上の現象は高真空アークに関するイオンおよび電子の挙動についてのモデルであり、PVDプロセスのようなガス中の中真空アークについて述べているものではない。本論文では、

この点を鑑みて、3章、4章において中真空アーク放電における電子、およびイオンの挙動を明らかにする。

1. 2. 6 溶融粒子の角度分布

溶融粒子がコーティング膜中に混入すると、膜の均質性を損なうのため、アークPVD法にとっては無いほうがよい。溶融粒子は陰極点の活動に伴うクレーターの縁の溶融金属部分から放出されたり、陰極表面が広範囲に溶融して生成され则认为られている。溶融粒子はイオンの放出角度分布とは対照的に、陰極表面に対して平行方向に放出される。陰極材料の融点が高いほど、陰極表面の面積が小さいほど、溶融粒子の放出量は増えることが知られている¹⁶⁾。溶融粒子を低減するには、陰極面積を大きくして陰極点が狭い範囲内に長時間とどまることがないようにし、陰極の冷却効率を高め、陰極全体の温度上昇を抑えることが有効であると一般的には考えられている。図1-6にAndersらによって撮影されたSi基板表面上に付着した溶融粒子の写真を示す。



5 μm

図1-6 Si基板上に付着した溶融粒子のSEM像⁴⁰⁾

(陰極: W)

1. 2. 7 陰極点の移動方向の制御方法

図1-2での説明のように、陰極前面の正の空間電荷による陰極からの電子の電界放出が新たな陰極点の芽となり、陰極点が更新されていくことを示した。この陰極点の更新の動きは、放電中の陰極表面を観測すると、陰極表面上を無秩序に動き回っているように見える。実際、陰極点は陰極表面をほぼ均一に動き回り、陰極表面全体を消耗させている。しかし、この陰極点の動きは偶然に支配されているので、より陰極点の動きを平均化、陰極表面以外に陰極点が“逃げる”ことを防ぐために陰極点の動きを制御することが望ましい。

1. 2. 3項でも触れたが、陰極表面の陰極点の移動メカニズムは現在も議論されており、厳密な理論はいまだ確立されてはいない。しかしながら、提案されている多くの陰極点モデルおよびその移動のメカニズムは、陰極点を外部から制御できることを示唆している。すなわち、陰極点から放出される電子、イオンあるいは、陰極点上部に存在すると推測されている正の空間電荷を外部から電磁力を印加することで陰極点の移動方向を制御できる。実際、放電条件により、陰極点の移動方向およびその移動速度は変えることができる。例えば外部磁界の印加⁴¹⁾、真空チャンバー内圧力、陰極温度⁴²⁾などの条件によって陰極点の制御が可能となることが報告されている。

陰極表面に対して平行に磁界をかけると、陰極点の移動方向は $-j \times B$ 方向になることが知られている。この陰極点の挙動は逆駆動 (Retrograde) 現象と呼ばれている。この現象は大気圧アークには現われないが、高・中・低真空の圧力領域のアークで観測されている。この現象については従来、種々の説明が試みられてきたが、1980年代に、Schradeら^{43, 44)}は実際に観測された陰極点の動きを説明する解析的な陰極点モデルを提案した。さらに、物理的なイメージが容易な陰極点の移動のモデルをHarrisが提案した⁴⁵⁾。Harrisの逆駆動モデルの模式図を図1-7に示す。それによると、陰極表面近傍にはイオンリッチな正の空間電荷層が存在し、アーク放電は主に陰極点から電界および熱による電子放出によって維持される。したがって、陰極点温度および電界強度の増加に伴って、陰極点からの電子放出の割合が増加することになる。陰極表面に対して平行磁界がかけられた場合、陰極点から放出される大多数の電子と少数のイオンに対して、それぞれ $qv \times B$ 方向にドリフトする力が加わる。この場合、電子の質量は軽いた

めに、電子はイオンよりも速くドリフトすることになる（電子の移動度が大きい）。その結果、電子のドリフトした方向（ $j \times B$ 方向）に存在していた正の空間電荷層は中和し、電界は弱まることになる。一方、陰極点から放出されたイオンのドリフト方向（ $-j \times B$ 方向）では正の空間電荷層の電荷数は増加することになり、この方向の陰極表面との間の電界強度は増すことになる。その結果、新しい陰極点の芽となりうる電子放出の箇所は $-j \times B$ 方向となる。以上が逆駆動モデルの概要である。

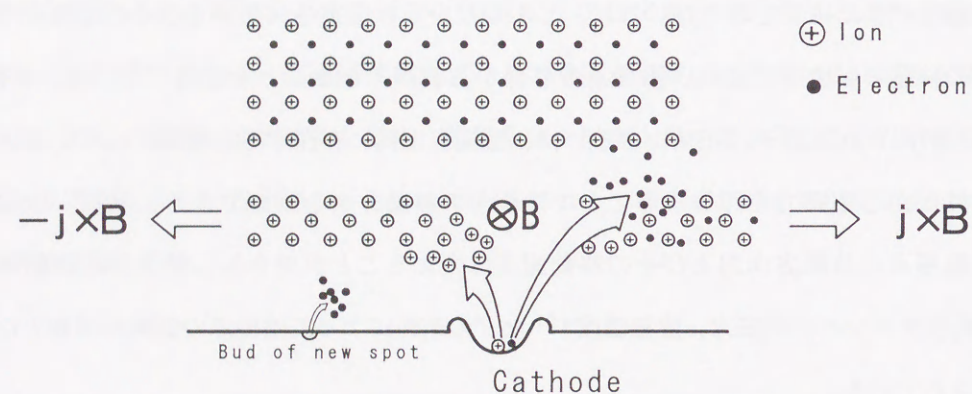


図1-7 陰極点の逆駆動モデル

1. 3 真空アーク蒸着法の歴史

1950年代から、真空アーク放電における電極材料の空間への放出現象に関する多くの論文が発表されてきた。例えば、Hiesinger^{4.6)}は真空中でのスパーク放電によって、電極からイオンやエネルギーを持つ粒子が放出されることを述べている。Vodar^{4.7)}はイグニッションコイルを用いた間欠アーク放電において、陰極からその金属蒸気が放出されることを報告している。Wroe^{4.8)}はこの放電電極から放出される金属蒸気をコーティングへ応用し特許を得ている。また、

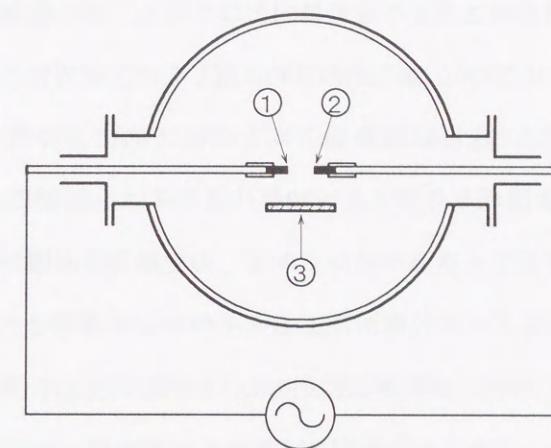


図1-8 交流アークPVD装置^{5.0)}

(①、②：電極、③：基板)

同氏は、この方式でコーティングを行うと、真空蒸着法のように“るつぼ”を必要とせず、その結果、るつぼ材料がコーティング材料に混入することがないので、純度の高い材料をコーティングすることが可能となることを優位点としてあげている。

最初のコーティングに関する研究は1960年代に入ってから、東工大の菊池ら^{4.9~5.2)}の論文が興味深い。同氏らは、図1-8に示すようなモリブデン電極交流アーク放電を用いて、モリブデンを炭素基板上にコーティングし、成膜速度 $0.1 \mu\text{m/s}$ を達成している。さらに、同氏らは基板温度の膜構造への影響を調べている。その結果、低温で得られた膜はアモルファスであるのに対し、高温で得られた膜は結晶性を示すことを報告している。化合物のコーティング、例えばSiOはSi陰極を用い酸素分圧 0.1 Pa の直流中真空アーク放電で得られている^{5.3~5.7)}。1960年代後半、Snaper^{5.8)}は平板状の水冷陰極と円筒状陽極とを用いた装置を開発した。この電極形状は、現在の実用化されている装置の原型となっている。さらに、この電極形状のイオン源を多数チャンバーに取付けることにより、大面積の物体にコーティングができることを示唆している。1970年代に入ってから、Sablevらのグループ^{5.9)}は i)陰極点の駆動 ii)マクロ粒子の低減の二つの技術的な問題解決に的をしぼって研究を開始している。i)は陰極点を駆動させることによって、

陰極表面を均等に消耗させることを目的としている。ii)は陰極点から放出される μm オーダーの陰極溶融金属の塊 (Droplet) がコーティング対象物表面に付着した場合、膜の特性を低下させるので、このDropletの付着を押さえることを目的としている。その結果、電磁石によって陰極点を駆動させる方法を考案した^{5.9)}。またii)の目的に対しては、磁界によって、プラズマ中のイオンの方向を変えることで、陰極表面の軸方向と垂直方向においた基板上にイオンを集め、Dropletが付着しない装置を開発した^{6.0)}。1970年代後半には、陰極にグラファイトを用いたアーク放電法でダイヤモンドドライクカーボン (DLC) の生成実験が開始された^{6.1)}。1980年代に入ると、Aksenovら^{2.6)} はアーク放電法によるダイヤモンド薄膜の生成に成功した。これは、1982年CVD法によってダイヤモンド薄膜の生成に成功した科学技術庁・無機材料研の松本ら^{6.2)} の報告とほぼ同時期である。一方、この時期は N_2 や O_2 を陰極金属との反応ガスとして導入して生成したセラミックス薄膜、いわゆるニューセラミックスコーティングに関する論文が多く発表された。チタン、ジルコニウムなどとの窒化物が窒素雰囲気中の中真空アークで生成された。このときの最適圧力は0.01および0.03Paであり、硬度はそれぞれ、3600および3000 kgf/mm^2 を得ている^{6.3)}。同じ装置を用いて、酸化アルミの生成についても報告された。その生膜速度は37 \AA/s であった^{2.9)}。なお、基板バイアス電位が -500V 以上の負にバイアスすると成膜速度は減少することを示し、それはスパッタリングによるものであると述べている。

このようなセラミックスのコーティングに関して、工業的な応用が展開されてきた。特に、TiNコーティングに関しては、世界的に広く工業化され、ドリル、バイトなどの切削工具などのコーティングに適用され、現在に至っている。実際、TiNを2～5 μm の厚さで切削工具にコーティングすると、その工具の寿命は2から10倍になることが知られている^{6.4)}。また、生成された膜の結晶構造の研究に関してはMartin^{6.5)} の研究が興味深い。

現在行われている研究および開発の項目は、1)Dropletの低減、2)新しいコーティング材料、3)プロセスパラメーターの最適化 (アーク電流、圧力、基板洗浄法、バイアス電位、基板温度など)、4)イオン源の開発 (電極構成)、5)半導体材料の生成などである。

1. 4 本論文の構成

本論文は6章から構成される。第1章では本研究の背景、目的およびアーク放電PVD法の概要を説明した。第2章では、アークプラズマの分光診断からプラズマ中に含まれる粒子を明らかにしている。第3章では、アークプラズマを静電プローブ法を用いて診断し、その特性を解析することで、電子の温度、エネルギー分布、最大電子エネルギー、電子密度 (プラズマ密度) を明らかにしている。第4章では、イオンのエネルギー分析を試作し、その特性評価を行い、イオンエネルギー分布について明らかにしている。さらに、平板プローブ診断から、指向性の強いイオンが存在することを述べている。第5章では、窒素分子の励起・電離プロセスとチタンイオンの生成・消失プロセスについて検討し、最後にTiN反応のモデルを提案している。第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べている。

参考文献

- 1) 辻, 「最近の真空技術」, 電気学会雑誌, vol. 104, no. 8, p. 673 (1984)
- 2) H. Shinno et al, "In situ coating of low-Z materials by reactive vacuum arc deposition," *J.Nuclear materials*, vol. 133 & 134, p. 749 (1985)
- 3) H. Randhawa, "TiN-coated high-speed steel cutting tools," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A4, no. 6, p. 2755 (1986)
- 4) I. I. Demidenko et al, "Ionization mechanism for nitrogen in a vacuum arc discharge," *Sov. phys. Tech. phys.*, vol. 29, no. 8, p. 895 (1984)
- 5) P. J. Martin et al, "Characteristics of titanium arc evaporation processes," *Thin Solid Films*, vol. 153, p. 91 (1987)
- 6) H. M. Gabriel, "Vacuum arc discharge used to deposit hard wear resistant coatings onto tools," *IEEE Trans. Plasma Sci.* vol. 21, no. 5, p. 416 (1993)
- 7) I. G. Brown, "Vacuum arc ion sources," *Rev. Sci. Instrum.* vol. 65, no. 10, p. 3061 (1994)
- 8) C. W. Kimblin, "A review of arcing phenomena in vacuum and in the transition to atmospheric pressure arcs," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-10, no. 4, p. 322 (1982)
- 9) J. E. Daalder, *Cathode erosion of metal vapor arcs in vacuum*, Ph. Dr. thesis, Eindhoven Univ. Techn., Eindhoven, The Netherlands (1978)
- 10) C. W. Kimblin, "Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 7, p. 3074 (1973)
- 11) I. G. Brown, "On the current intensity limit of a vacuum-arc ion source," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-15, no. 4, p. 346 (1987)
- 12) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc I," *Sov. Phys. Tech. phys.*, vol. 22, no. 7, p. 856 (1977)
- 13) B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons New York (1980)
- 14) R. F. Bunshah, "Critical issues in plasma-assisted vapor deposition processes," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 18, no. 6, p. 846 (1990)

- 15) 坂本・田頭, 「新高電圧工学」, 第2章, 朝倉書店 (1992)
- 16) J. E. Daalder, "Cathode spots and vacuum arcs," *Physica*, vol. 104C, p. 91 (1981)
- 17) B. Jüttner, "Formation time and heating mechanism of cathode craters in vacuum," *J. Phys. D*, vol. 14, no. 7, p. 1265 (1981)
- 18) 森宮・池野, 「単一陰極点銅真空アークプラズマのイオン速度分布関数の推定」, 電気学会論文誌A, vol. 102, no. 8, p. 423 (1982)
- 19) C. W. Kimblin, "Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 7, p. 3074 (1973)
- 20) J. M. Lafferty, *Vacuum arcs*, ch. 6, Wiley New York (1980)
- 21) J. Kutzner and H. C. Miller, "Ion flux from the cathode region of a vacuum arc," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 17, no. 5, p. 688 (1989)
- 22) I. G. Brown and X. Godechot, "Vacuum arc ion charge-state distributions," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 5, p. 713 (1991)
- 23) I. G. Brown and J. E. Galvin, "Measurement of vacuum arc ion charge-state distributions," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 17, no. 5, p. 679 (1989)
- 24) I. G. Brown et al., "Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 10, p. 4889 (1988)
- 25) W. D. Davis and H.C. Miller, "Analysis of the electrode products emitted by dc arc in a vacuum ambient," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 5, p. 2212 (1969)
- 26) I. I. Aksenov et al., "High-efficiency source of pure carbon plasma," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 25, no. 9, p. 1164 (1980)
- 27) A. A. Plyutto et al., "High speed plasma streams in vacuum arcs," *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 2, p. 328 (1965)
- 28) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc II," *Sov. Phys. Tech. phys.*, vol. 22, no. 7, p. 858 (1977)
- 29) I. I. Aksenov et al., "Effect of electron magnetization in vacuum-arc plasma on the kinetics of the synthesis of nitrogen-containing coatings," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 26, no. 2, p. 184 (1981)

- 30) L. P. Harris, "A mathematical model for cathode spot operation," in *Proc. VIII Int. Symp. Disch. Electr. Insul. Vac.* (Albuquerque, New Mexico), p. F1-1, Sep (1978)
- 31) B. Ya. Moizhes and V. A. Nemchinskii, "Erosion and cathode jets in a vacuum arc," *Sov. Phys. Tech. phys.*, vol. 25, no. 1, p. 43 (1980)
- 32) R. L. Boxman and S. Goldsmith, "The interaction between plasma and macro particles in a multi-cathode-spot vacuum arc," *J. Appl. Phys.* vol. 52, no. 1, p. 151 (1981)
- 33) D. T. Tuma et al., "Erosion products from the cathode spot region of a copper vacuum arc," *J. Appl. Phys.* vol. 49, no. 7, p. 3821 (1978)
- 34) E. Hantzsche, "A new model of crater formation by arc spots," *Beitr. Plasma phys.* vol. 17, no. 2, p. 65 (1977)
- 35) J. E. Daalder, "Component of cathode erosion in vacuum arcs," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 9, p. 2379 (1976)
- 36) G. J. Bauer and R. Holmes, "Deionization of an interrupted vacuum arc," *Proc. IEE*, vol. 124, no. 3, p. 266 (1977)
- 37) B. Jüttner, "Characterization of the cathode spot," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-15, no. 5, p. 474 (1987)
- 38) G. A. Lyubimov, "Dynamics of cathode vapor jet," *Sov. Phys. Tech. phys.*, vol. 23, no. 4, p. 173 (1978)
- 39) M. P. Zekster and V. I. Rakhovskii, "Validity of Ohm's law for plasma in the cathode spot of a vacuum arc," *Sov. Phys. Tech. phys.*, vol. 29, no. 9, p. 1001 (1984)
- 40) S. Anders et al., "On the macroparticle flux from vacuum arc cathode spots," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 21, no. 5, p. 440 (1993)
- 41) A. E. Robson, "The motion of a low-pressure arc in a strong magnetic field," *J Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 11, no. 7, p. 1917 (1978)
- 42) D. Y. Fang, "Temperature dependence of retrograde velocity of vacuum arc in magnetic fields," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-11, no. 3, p. 110 (1983)

- 43) H. O. Schrade, "Arc cathode spot: Their mechanism and motion," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 17, no. 5, p. 635 (1989)
- 44) H. O. Schrade et al., "Analysis of the cathode spot of metal vapor arcs," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-11, no. 3, p. 103 (1983)
- 45) L. P. Harris, "Transverse forces and motions at cathode spots in vacuum arcs," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. PS-11, no. 3, p. 94 (1983)
- 46) L. Hiesinger, German Patent 915-765 (1954)
- 47) B. Vodar et al., "Méthode d'évaporation des métaux par arc intermittent dans le vide," *J. Phys. Rad.*, vol. 16, no. 10, p. 811 (1955)
- 48) H. Wroe, U.S. Patent 2-972-695 (1961)
- 49) M. Kikuch et al., "Structure of the metal films produced by vacuum-arc evaporation method," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 4, p. 940 (1965)
- 50) 菊池 他, 「交流電弧真空蒸着法と蒸着金属薄膜の構造」, 応用物理, vol. 35, no. 12, p. 890 (1966)
- 51) S. Nagakura et al., "Vacuum-arc evaporation of highly refractory metals and its applications," *Proc. 6th Int. Cong. for Electron Microscopy.* (Kyoto, Japan), p. 267 (1966)
- 52) M. Kikuch et al., "Electron microscopy of molybdenum carbide films formed by reaction of vacuum-evaporated molybdenum with graphite," *Proc. 6th Int. Cong. for Electron Microscopy.* (Kyoto, Japan), p. 497 (1966)
- 53) M. Naoe et al., "Evaporation of silicon by vacuum-arc discharge," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 8, p. 287 (1969)
- 54) 直江 他, 「真空アーク蒸着によるフェライト薄膜」, 電気学会論文誌, vol. 88, no. 936, p. 189 (1968)
- 55) M. Naoe et al., "Nickel ferrite thick films deposited by vacuum-arc discharge," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3, p. 293 (1970)
- 56) M. Naoe et al., "Vacuum-arc evaporations of ferrite and compositions of their deposits," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, p. 747 (1971)

- 57) M. Naoe et al., "Berthollide ferrite films deposited by vacuum-arc evaporation," *IEEE Trans. Magn.*, vol. MAG-16, no. 5, p. 117 (1980)
- 58) A. A. Snaper, U.S. Patent 3-625-848 (1971)
- 59) L. P. Sablev, "УПРАВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЕМ КАТОДНОГО ПЯТНА ВАКУУМНОЙ ДУГИ," *Prib. Tekh. Eksp.*, no. 4, p. 268 (1979)
- 60) I. I. Aksenov et al., "УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОЧИСТКИ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ ОТ МАКРОЧАСТИЦ," *Prib. Tekh. Eksp.*, no. 5, p. 236 (1978)
- 61) V. E. Strel'niskii et al., "Properties of the diamond-like carbon film produced by the condensation of a plasma stream with an rf potential," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 23, no. 2, p. 222 (1978)
- 62) S. Matsumoto et al., "Vapor deposition of diamond particles from methane," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 4, p. L183 (1982)
- 63) I. I. Aksenov et al., "Chemical reactions in the condensation of metal-plasma streams," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 23, no. 6, p. 651 (1978)
- 64) 岡本・上條, 「マルチアーク方式PVD装置によるTiN膜の研究」, 日新電機技報, vol. 32, no. 2, p. 56 (1986)
- 65) P. J. Martin, "Ionization-assisted evaporative process: Techniques and film properties," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 18, no. 6, p. 855 (1990)

第2章 アークプラズマの中の粒子種とその状態

2. 1 はじめに

現在、実用化されているアークPVD装置におけるTiNコーティングプロセスの際の操作圧力としては、1 Paオーダーが最適であるとされている。この圧力値は、生成されたTiN膜の種々の特性（例えば、成膜速度、硬度、表面状態、密着性など）測定の評価から経験的に得られた値であって、TiN膜の生成メカニズムの観点から追求されたものではない¹⁾。

本研究の狙いの一つは、プラズマ構成粒子の生成プロセスを明らかにすることであるので、まず最初に、陰極材料金属であるチタンのプラズマ中での状態や窒素分子のプラズマ中における状態を明らかにする。本章では、アークプラズマ中に含まれる粒子種を発光スペクトルを用いて同定し、次にこれらプラズマ中の粒子のスペクトル強度の圧力依存性について述べる。

2. 2 実験装置

2. 2. 1 実験装置の構成

中真空アーク放電プラズマの発生装置を図2-1に示す。外径 ϕ 400mm、長さ600mmの円筒状チャンバー（SUS304製）内の端に外径 ϕ 64mm厚さ25mmの円柱状チタン陰極を設置した。陰極の裏面に水冷ジャケットを取り付けた。陰極外周にはシールド板を設け、陰極表面と陰極前方のチャンバー壁面との間にアーク放電を維持するようにした。アークの電源として、溶接用直流電源（開放電圧50V、定格電流200A）を用いた。装置の全景写真を図2-2に示す。

2. 2. 2 プラズマ分光測定システム

チャンバーのほぼ中央、すなわち、陰極前方305mmの位置から放射されるスペクトル光をレンズで集光し、モノクロメータ（G250, Nikon）の入射スリット（スリット幅：0.05mm）上に結

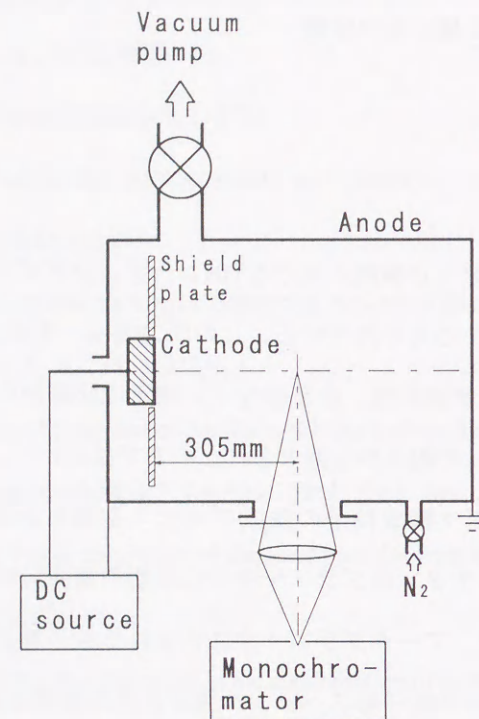


図2-1 真空アーク装置の概略と分光測定系の配置

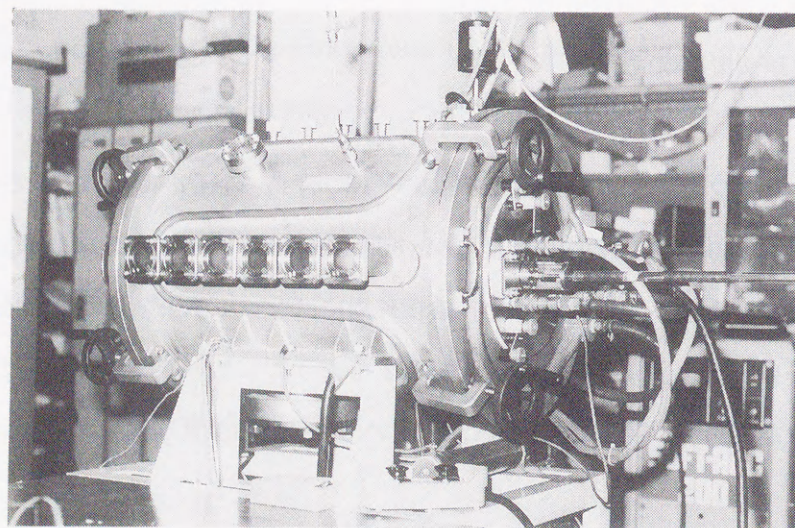


図2-2 真空アーク装置の全景

(右側のフランジ面に陰極アッセンブリーとトリガーを配置、前面の窓は観測用窓、上部は、プローブ用ポート)

像させた。スペクトル光はホトマル (R955、浜松ホトニクス) で受け、そのアナログ出力をペンレコーダーで記録した。

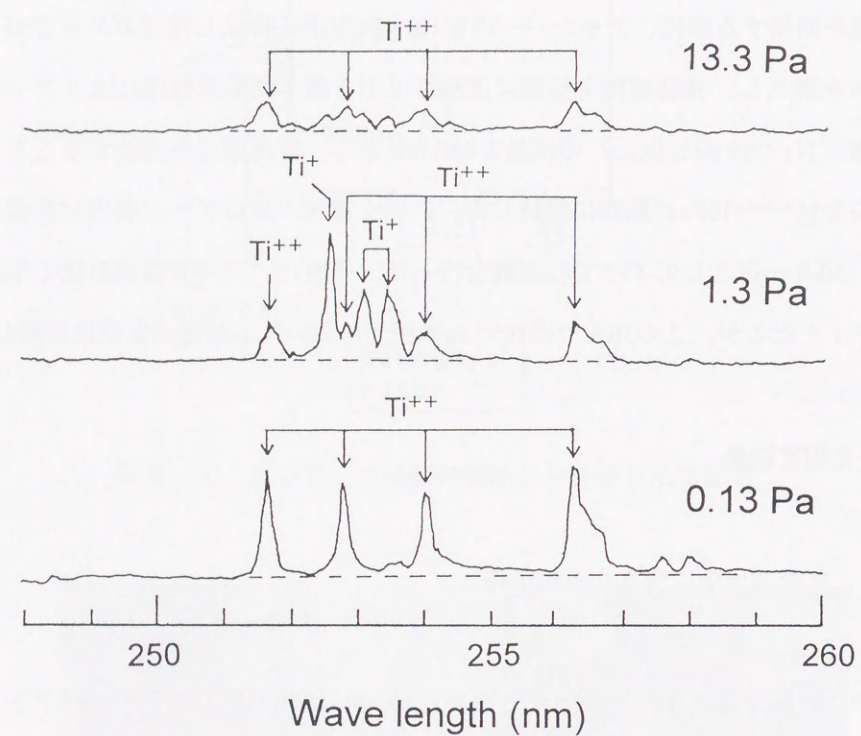
2.3 放電条件

アーク放電を開始する前に、チャンバー内を 10^{-4} Pa以下に排気し残留ガスを除去した。その後、窒素ガスを導入し、補助電極を陰極に接触させ引き離す接触点弧法によりアーク放電を起動した。窒素 (N_2 : 99.99%以上) の流量を6ml/minとし、排気速度を調節することで、チャンバー内の圧力を $10^{-4} \sim 10$ Paの範囲に保持した。アーク電流の値はアーク特性に影響を及ぼすが、本研究では、50A一定としてすべての実験を行った。一般に、アーク電流が低くなる程、アークは消弧しやすくなるが、この50Aでは 10^{-4} Paの圧力においても放電が安定に持続した。

2.4 分光測定結果

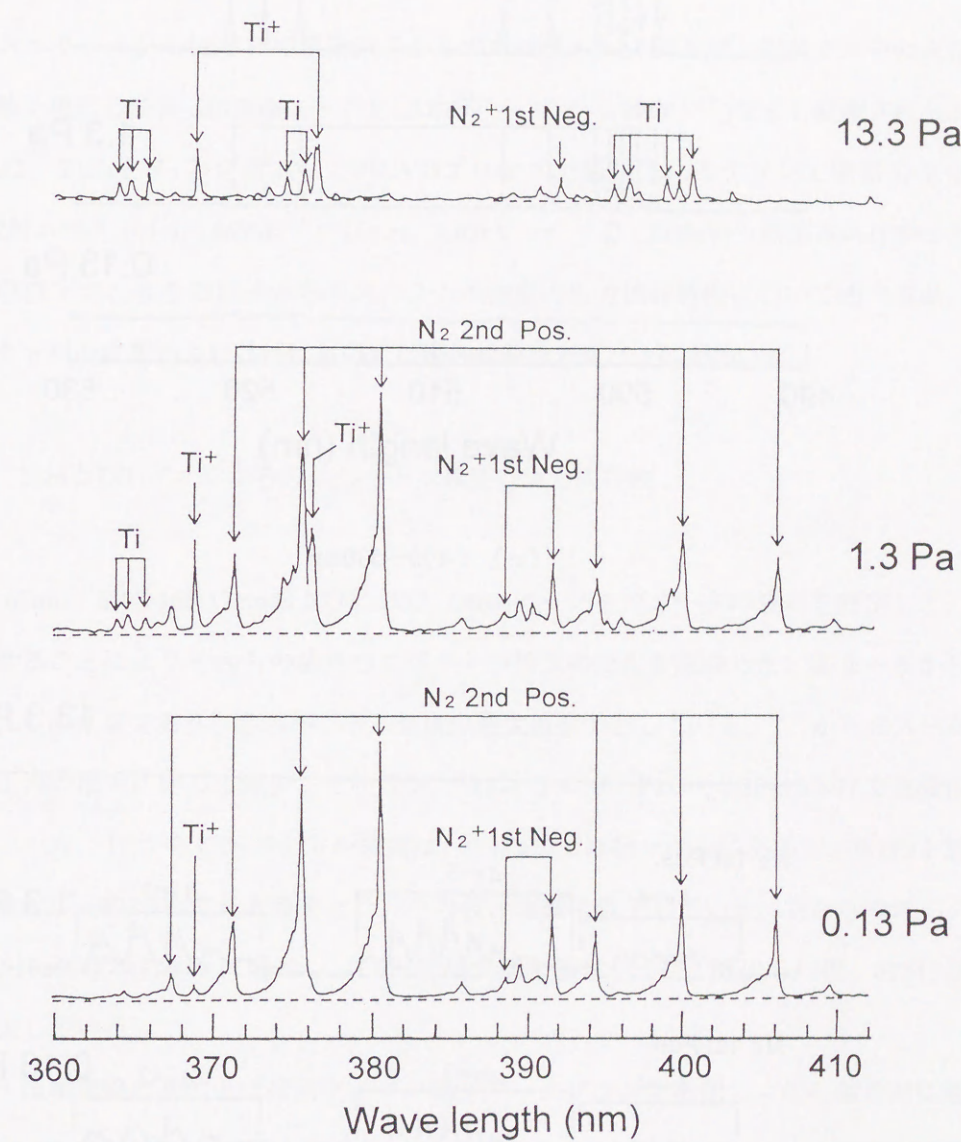
2.4.1 プラズマ中に含まれる粒子種

プラズマ中に存在する粒子種を同定するために $10^{-4} \sim 10$ Paの圧力範囲でスペクトル分布を測定した。そのうち、圧力13、0.13、0.013Paに関するものを代表として図2-3 (a) (b) (c) (d) に示す。これらのスペクトルを種々の波長表^{2, 3, 4)} から同定した結果、測定波長範囲内ではプラズマからの放射光の中には次の粒子種からのスペクトルが観測された⁵⁾。導入ガスである窒素に関するものとしては、励起 N_2 のエネルギー準位 $B^3\Pi_g$ から $A^3\Sigma_u^+$ への遷移に伴う放射スペクトルである N_2 1st Positive band系 (以下、 N_2 1st Pos.と略記) の振動準位差 $\Delta v=4$ 、 $\Delta v=3$ 、 $\Delta v=2$ のシーケンス、エネルギー準位 $C^3\Pi_u$ から $B^3\Pi_g$ への遷移に伴う放射スペクトル N_2 2nd Positive band系および窒素分子イオン N_2^+ のエネルギー準位 $B^2\Sigma_u^+$ から $X^2\Sigma_g^+$ への遷移に伴う放射である N_2^+ 1st Negative band系が観測された。

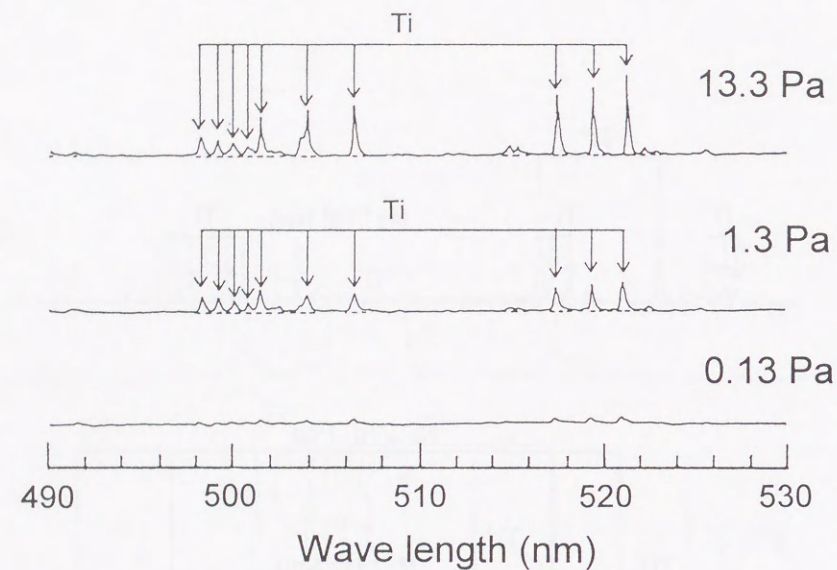


(a) 波長250~260nm

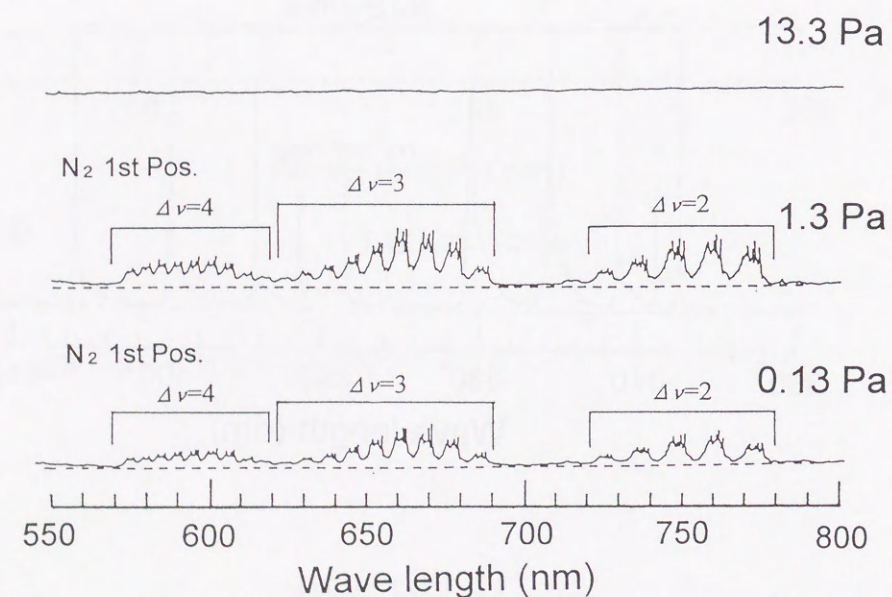
図2-3 中真空アーク放電プラズマのスペクトルプロファイル



(b) : 360~410nm



(c) : 490~530nm



(d) : 550~800nm

陰極材料であるチタンに関しては、中性チタン原子Ti、一価に電離したチタンイオン Ti^+ 、二価に電離したチタンイオン Ti^{++} からのスペクトルが観測された。なお、これらの粒子のエネルギー準位の関係を図2-4に示す。

得られたスペクトル分布において窒素原子からのスペクトル、例えば、窒素ガス中の火花放電において強く現れる波長 $410.998nm^{6)}$ ($^2P: 3.87eV \rightarrow ^2D^0: 0.85eV^{10)}$)なども観測されなかった。さらには、 $TiCl_4$ と N_2 とを導入してのCVDプロセスで観測されるチタンと窒素の化合物 TiN からの放射スペクトル $613.862nm^{7)}$ ($^2\Pi_{3/2}: 4.02eV \rightarrow ^2\Sigma: 2.00eV$)も観測されなかった。

なお、次項以下でこれらの粒子からのスペクトル強度の圧力依存特性について述べるが、観測するスペクトルの波長およびこれに対応する遷移状態を表2-1に示す。

2. 4. 2 TiおよびTiイオンからのスペクトル強度の圧力依存性

Ti^{++} の251.60nm、 Ti^+ の368.52nmおよびTiの521.04nmにモノクロメータの波長を設定して、圧力を変化させることによりそれらの波長のスペクトル強度の変化を記録した。図2-5から図2-7はそれらの結果であり、各スペクトル強度は最大値を1としている。 Ti^{++} からのスペクトル強度は、圧力の増大に伴って減少しているが、特に、 $3 \times 10^{-3}Pa$ から0.3Paにかけて急激に減少している。一方、 Ti^+ からのスペクトル強度は、0.1Paまでは低レベルにあるが、0.1Paを越えると急激に増大し、約2.3Paで最大値をとり、その後、急激に低下している。Tiからのスペクトル強度は、0.1Pa付近から徐々に増大し、1.6Paで極大値を呈し、一旦、減少した後、8Pa付近から急激に増大している。

Martinら⁸⁾は本実験のものとほぼ同タイプの真空アークプラズマに関し、その軸方向に磁界をかけて、 4×10^{-4} から0.4Paの圧力範囲で、Ti、 Ti^+ および Ti^{++} からのスペクトル強度を測定している。それらの結果と比較してみると、0.4Paまでは本実験の結果とほぼ一致している。しかしながら、彼らの測定圧力範囲は、0.4Paまでであるが、本実験では、それ以上の圧力範囲におけるスペクトル強度の圧力依存性を測定した。その結果、 Ti^+ からのスペクトル強度は2.3Paで最大になることを示した。

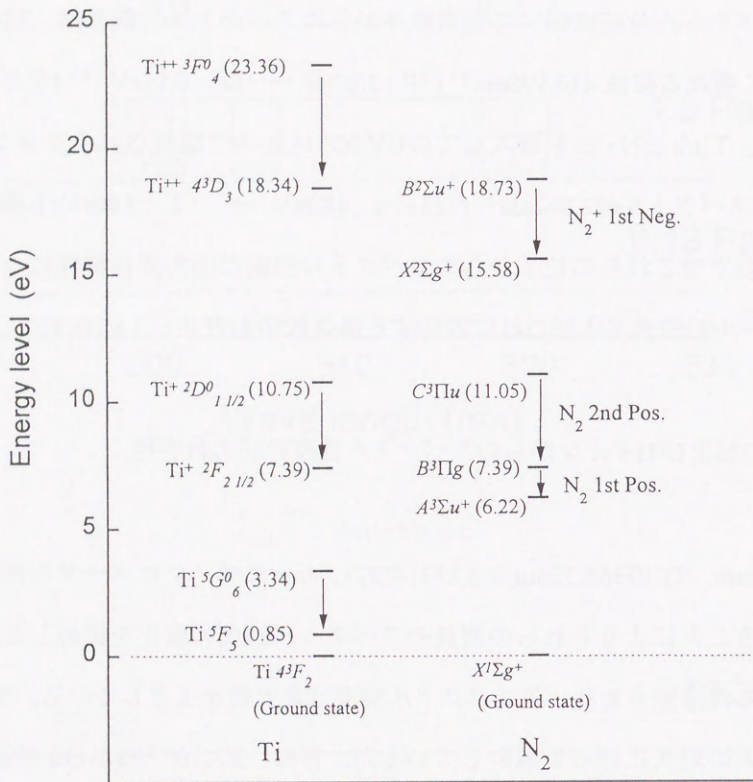


図2-4 観測した発光スペクトルのTi系とN₂系のエネルギー準位^{2、9)}

表2-1 観測したスペクトルの波長および遷移準位^{2、9)}

	Wave length (nm)	Transition (cm ⁻¹)		
Ti	498.10	$^5G^0_6$ (26910.69)	→	5F_5 (6843.00)
Ti ⁺	368.52	$^2D^0_{1/2}$ (86894.50)	→	$^2F_{2/2}$ (59766.61)
Ti ⁺⁺	251.60	$^3F^0_4$ (188158.70)	→	3D_3 (148425.19)
N ₂ 1st Pos. (4,1)	678.86	$B^3\Pi g$ (66371.25)	→	$A^3\Sigma u^+$ (51640.67)
N ₂ 2nd Pos. (0,2)	380.49	$C^3\Pi u$ (89136.88)	→	$B^3\Pi g$ (62854.98)
N ₂ ⁺ 1st Neg. (0,0)	391.44	$B^2\Sigma u^+$ (151128.1)	→	$X^2\Sigma g^+$ (125666.6)

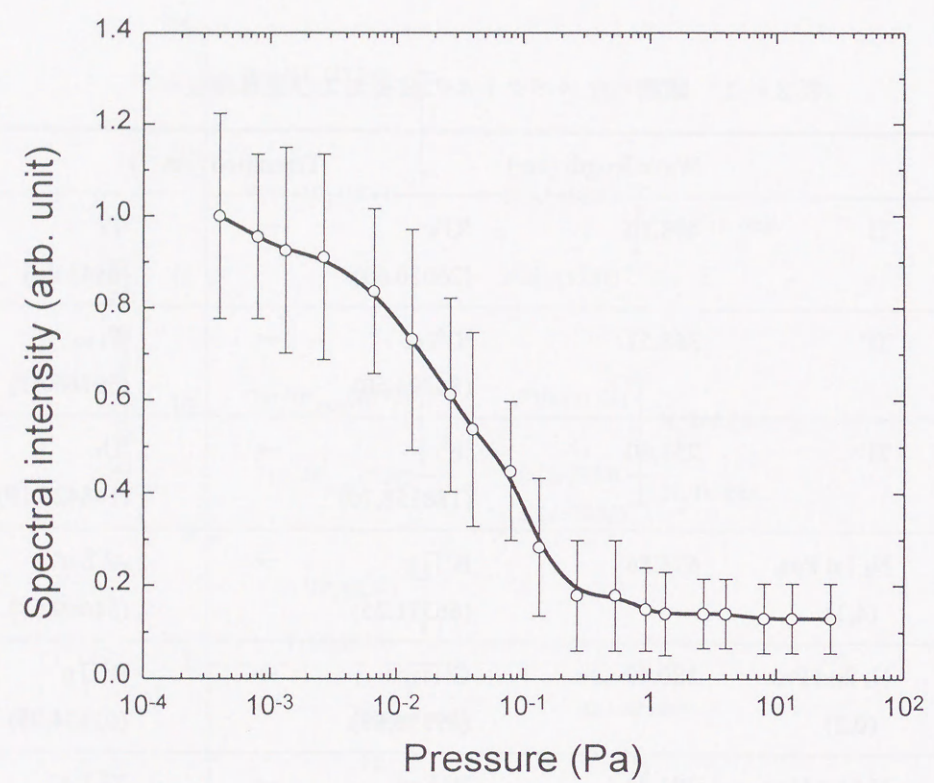


図2-5 Ti^{++} スペクトル強度と圧力との関係

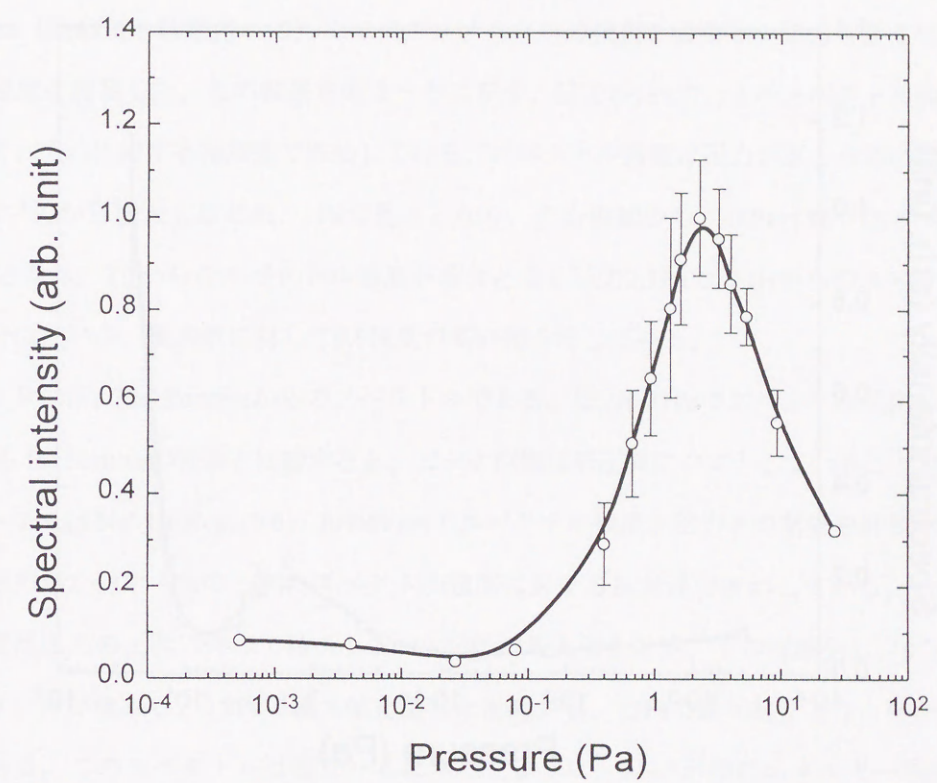


図2-6 Ti^{+} スペクトル強度と圧力との関係

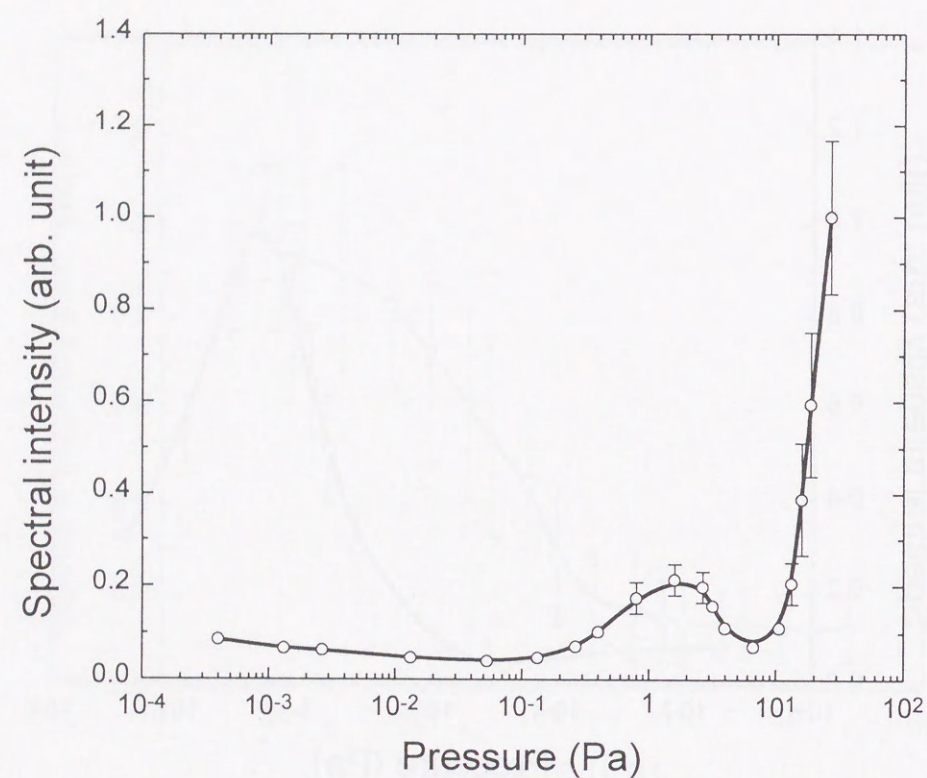


図2-7 Tiスペクトル強度と圧力との関係

2. 4. 3 N₂およびN₂⁺からのスペクトル強度の圧力依存性

N₂の励起準位 $B^3\Sigma_g^-$ から $A^3\Sigma_u^+$ に遷移するとき放射されるN₂ 1st Positiveスペクトルのうち 678.86nm (振動量子数差 $\Delta v=3$) にモノクロメーターの波長を設定し、圧力を変えてそのスペクトル強度を測定した。その結果を図2-8に示す。圧力が1Paのときのスペクトル強度の値を1として、それに対する相対値で表わしている。スペクトル強度は圧力が高くなるに従って、約 2.7×10^{-2} Paから増大しはじめ、1Paで最大となり、その後減少し、10Pa付近ではスペクトル強度は0.2となる。Ti⁺からのスペクトル強度が最大となる圧力2.3PaではN₂からのスペクトル強度は最大ではないが、最大値に対して0.9程度の高い値を示している。

図2-9はN₂ 2nd Positiveからのスペクトルである。圧力0.27Paでスペクトル強度はピークを示す。N₂ 1st Positiveの特性と比較すると、ピーク位置は低圧側にシフトしていることがわかる。

図2-10はN₂⁺ 1st Neg. (0 0): 391.44 nmのスペクトル強度と圧力との関係を計測した結果である。圧力が 2×10^{-2} Paのときのスペクトル強度に対する相対値で表わしている。このスペクトル強度は圧力の上昇に伴って増大し 2×10^{-2} Paで最大値をとり、その後減少し、0.2Paで極小値をとり、再び増大し、0.8Paで極大値を呈した後減少し、13Paで最小値をとり、再び増大する傾向にある。このスペクトルは図2-4に示したように、N₂⁺が励起エネルギー準位 $B^2\Sigma_u^+$ (18.73eV) からその基底準位 $X^2\Sigma_g^+$ (15.58eV) へ遷移する際、放射されるものである。一方、N₂の励起エネルギー準位は、高いもので $C^3\Pi_u$ (11.05eV) である。以上のことから、導入した窒素ガスが励起あるいは電離することによって放射されるスペクトルは、圧力が低い 2×10^{-2} Pa付近では比較的高いエネルギー準位から放射されるスペクトル (N₂⁺ 1st Neg.) の強度が強く、圧力がより高い1Pa付近では比較的低いエネルギー準位から放射されるスペクトル (N₂ 1st Pos.) 強度が強くなることがわかる。

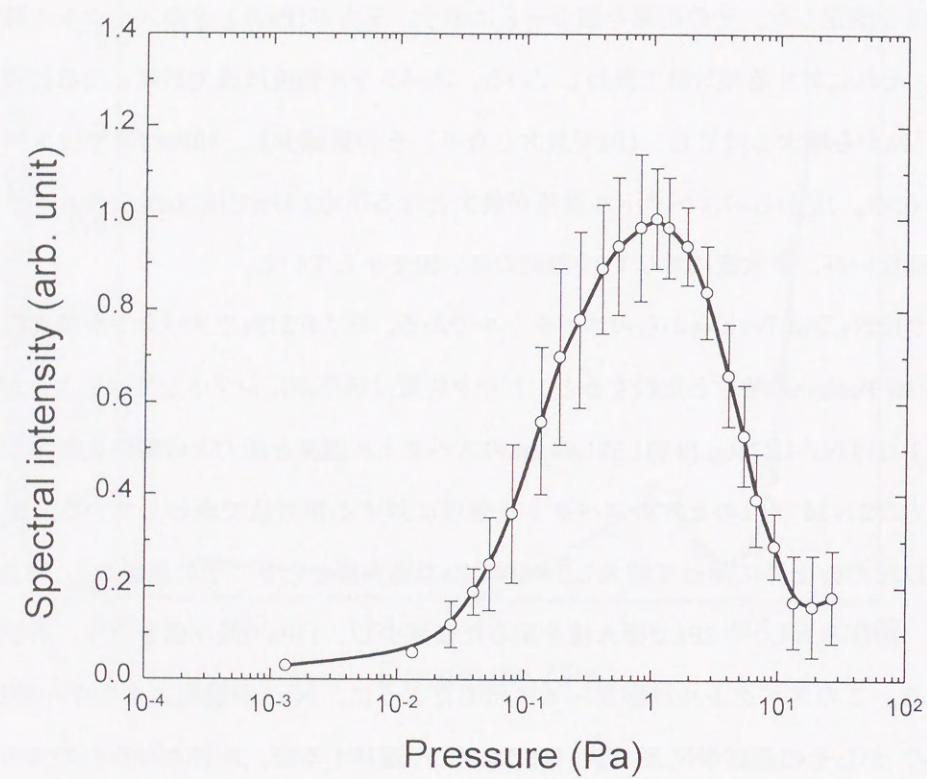


図2-8 N_2 1st Positiveスペクトル強度と圧力との関係

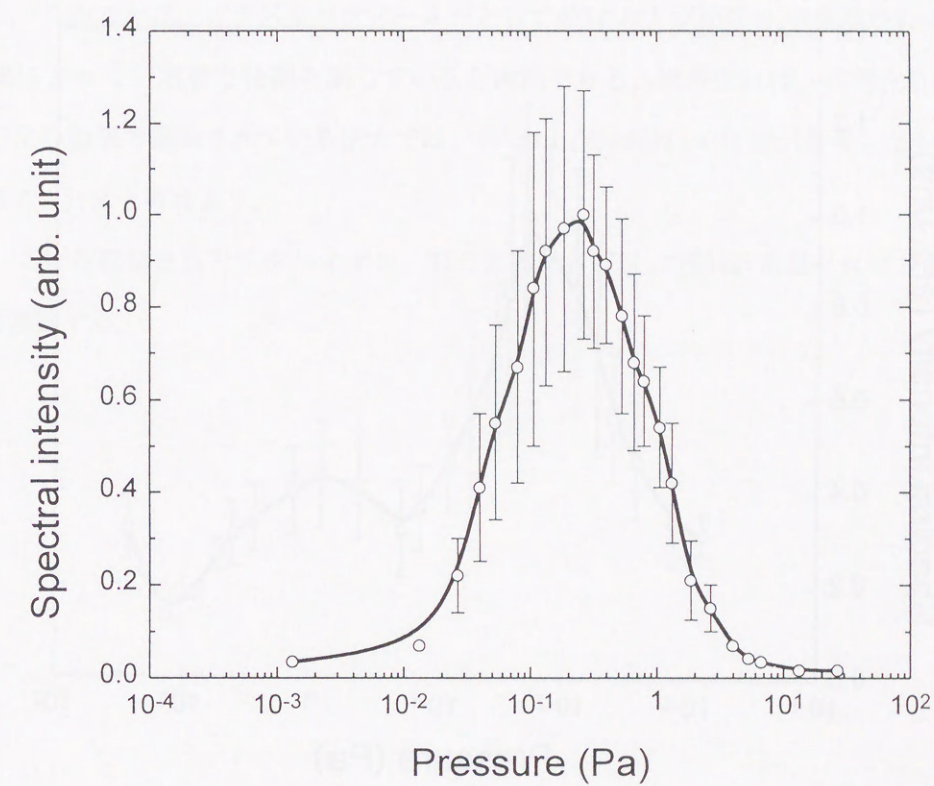


図2-9 N_2 2nd Positiveスペクトル強度と圧力との関係

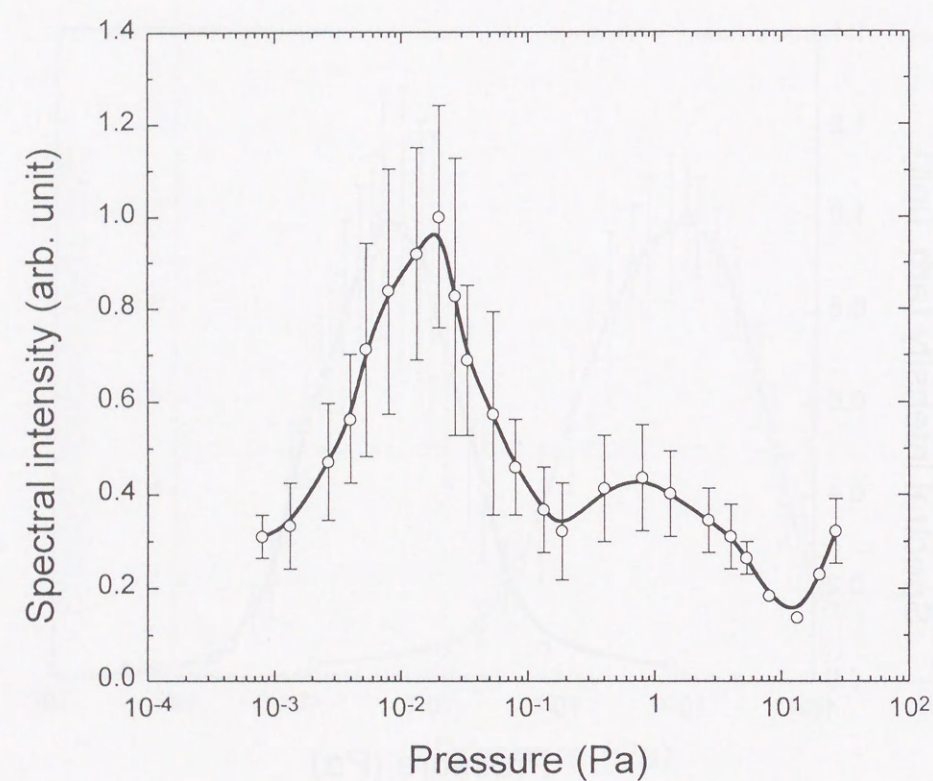


図2-10 N_2^+ 1st Negative スペクトル強度と圧力との関係

2.5 むすび

本実験で計測した Ti^+ および励起 N_2 からのスペクトル強度 TiN 膜生成時の経験的最適圧力範囲 $1Pa$ オーダーで最大となることは、単なる偶然の一致ではなく、何らかの因果関係があるものと思われる。このことは、プラズマパラメーターとしての Ti^+ および励起 N_2 の密度が TiN 膜形成の成長過程にとって、重要な役割を演じていると推測できる。換言すれば、実用化されているアーク PVD 装置で運転されている圧力では、 Ti^+ および励起 N_2 の密度が最大となっている事実が明確にされたと言えよう。

なお、これら観測されたチタンイオン、 Ti の生成および N_2 の励起・電離プロセスに関しては、第5章で議論する。

参考文献

- 1) 岡本・上條, 「マルチアーク方式PVD装置によるTiN膜の研究」, 日新電機技報, vol. 32, no. 2, p. 56 (1986)
- 2) R. W. B. Pearse, *The identification of molecular spectra*, Chapman & Hall (1976)
- 3) W. F. Meggers, *Table of spectral line intensities, Part I Arranged by elements*, U. S. department of commerce (1975)
- 4) H. E. White, *Introduction to atomic spectra*, Mc Graw-Hill (1985)
- 5) 榊 他, 「PVDイオン源として用いる真空アークの分光特性」, 電気学会全大, p. 191 (1986)
- 6) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編, 「放電ハンドブック」, p. 32, 電気学会 (1974)
- 7) T. M. Dunn, "Rotational analysis of the red electronic emission of titanium nitride," *Can. J. Phys.*, vol. 48, p. 1657, (1970)
- 8) P. J. Martin et al, "Characteristics of titanium arc evaporation processes," *Thin Solid Films*, vol. 153, p. 91, (1987)
- 9) R. F. Bacher and S. Goudsmit, *Atomic energy states*, Mc Graw-Hill (1932)
- 10) W. L. Wise et al., *Atomic Transition Probabilities, Volume I*, AIP (1988)

第3章 電子温度・密度および電子エネルギー分布の計測

3. 1 はじめに

チタン陰極窒素ガス導入中真空アークプラズマでは、励起 N_2 、 N_2^+ 、Ti、 Ti^+ そしておよび Ti^{++} が含まれていることを第2章で示した。これらのプラズマ構成粒子の励起・電離プロセスを検討するためには、電子温度や電子エネルギー分布を知る必要がある。すなわち、プロセス用プラズマを研究する場合、電子温度や電子のエネルギー分布は、各種ガスの励起（振動、電離）や、解離プロセスを決定する重要なパラメーターでもあるからである。

最初に、プラズマのプロープ測定を行うことにより電子のエネルギー分布の特徴について述べ、これらの結果を解析することで、電子温度、電子密度および電子エネルギー分布を算定する。また、陰極点のポテンシャルハンプモデルを適用して、最大電子エネルギーの推定を行う。さらに、電子密度の特性と、プラズマ中に存在するイオン種からの発光スペクトル強度特性との比較からプラズマの中で多数を占めるイオン種を明らかにする。

3. 2 静電プローブの構造

電子温度および電子密度の計測の際に使用したシングルプローブの構造を図3-1に示す。先端は直径0.2mm長さ2mmの円柱状のタングステンであり、その他の部分は二重のパイレックスガラス管で被覆絶縁した。 Ti^+ や Ti^{++} のように金属イオンが存在するプラズマ中で、通常使用されるいわゆる一重封じ型のプローブを用いると、ガラス表面が金属によって汚染され、実験中に実質的なプローブ表面積が増大し、測定が困難となる。実際、実験の初期の段階に、単にタングステン線をガラス管で真空封着した従来からプラズマの診断に使用されているプローブ¹⁾を用いた。その結果、被覆ガラス表面の汚染により実質的電極表面積が増加し同一プローブ印加電圧におけるプローブ電流の経時変化が著しかった。そこで、図3-1に示す構造のプローブを用いたところ、上に述べたような欠点は改善することができた。

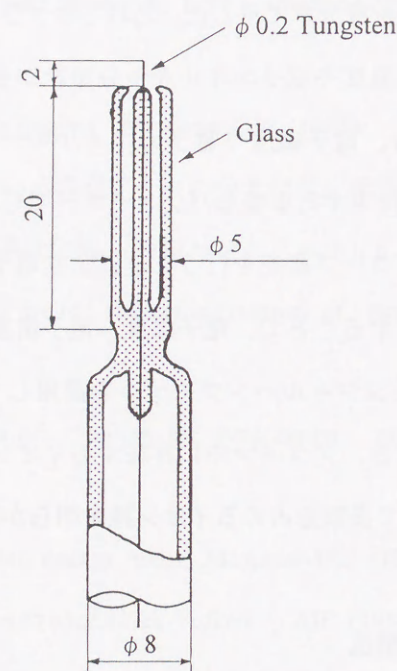


図3-1 二重被覆静電プローブの構造

3.3 プローブによる測定

3.3.1 プローブ特性と電子温度

図3-2にプローブをチャンバーに取付けた構成と測定回路を示す。プローブを直流可変電源を介して適当な基準電極に接続しなければならないが、この場合は陽極を基準電極に用いた。この放電の性質上、陰極降下電圧よりも陽極降下電圧の方がはるかに低いので、プローブと基準電極間との電位差が低くなり、電圧操作上、いろいろと便利だからである。また、安全や雑音防止などの理由から陽極を接地した。

プローブには最初、十分に負の電圧を印加しておき、イオン電流領域から徐々に電流-電圧特性をX-Yレコーダ上に画かせていった。途中、電流の目盛りのレンジを適当な箇所でもなん度も切り換え、測定精度の向上に努めた。

得られたプローブ特性の結果のうち、陰極からの距離305mm、圧力13.3、0.13Paにおける特性を代表として図3-3(a)、(b)に示す。同図において●印は、イオン電流の補正を施していない実際に得られたプローブに流れる電流である。○印は、イオン電流の外挿補正²⁾を施した電子電流の値である。同図(a)より、圧力が13.3Paのとき $\log I_e$ とプローブ電圧 V_p ($V_p < \text{空間電位 } V_s$ のとき)の関係は単一直線で近似できるので単一のMaxwell分布とみなせる。同図(b)より、0.13Paにおいては、 $\log I_e$ とプローブ電圧 ($< V_s$ のとき)の関係は二直線で近似される。すなわち、エネルギー分布は低エネルギー電子および高エネルギー電子の二成分からなるbi-Maxwellian分布^{3, 4)}である。このような、bi-Maxwellian分布は、電子のビーム成分が存在するプラズマに現われることが知られている⁵⁾。森宮ら⁶⁾は、高真空 (7×10^{-5} Pa) アーク放電プラズマにおいてbi-Maxwellian分布の存在を指摘している。本実験の中真空領域のアークにおいても、電子がbi-Maxwellian分布を持つ理由は、0.13Paの圧力域では電子のビーム成分が残存しているためと考える。アーク放電においては陰極表面上に陰極点が存在し、その上部に厚さ数 μm 程度の陰極降下領域が存在する。陰極点から熱および電界により放出された電子は、陰極点降下領域で加速されると考えられている⁷⁾。すなわち、圧力0.13Paにおいては、加速されたビーム状になった電子がプラズマ中に存在するものと考えられる。

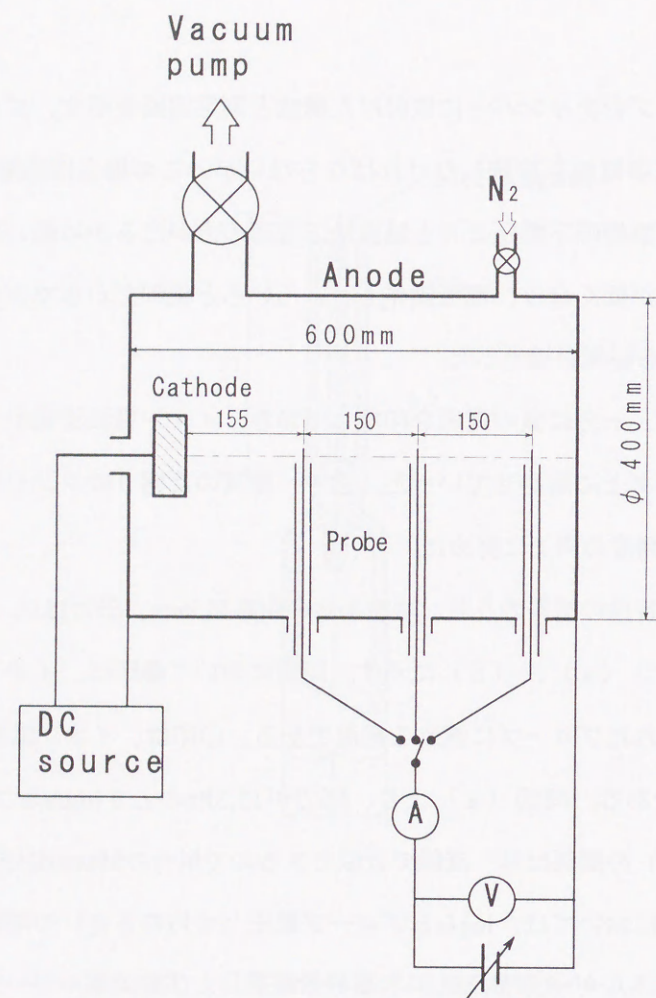
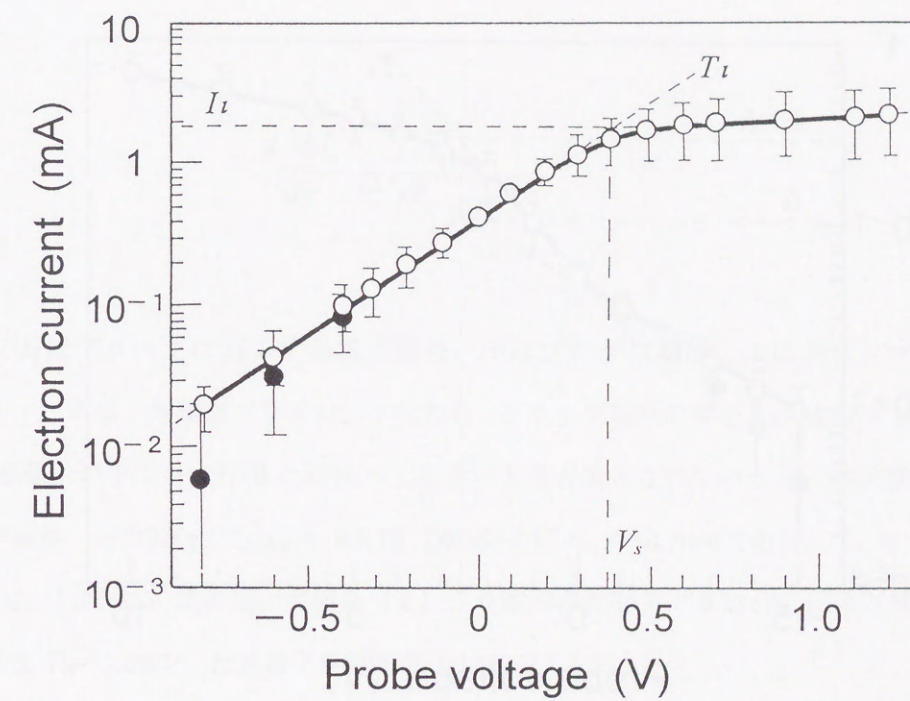


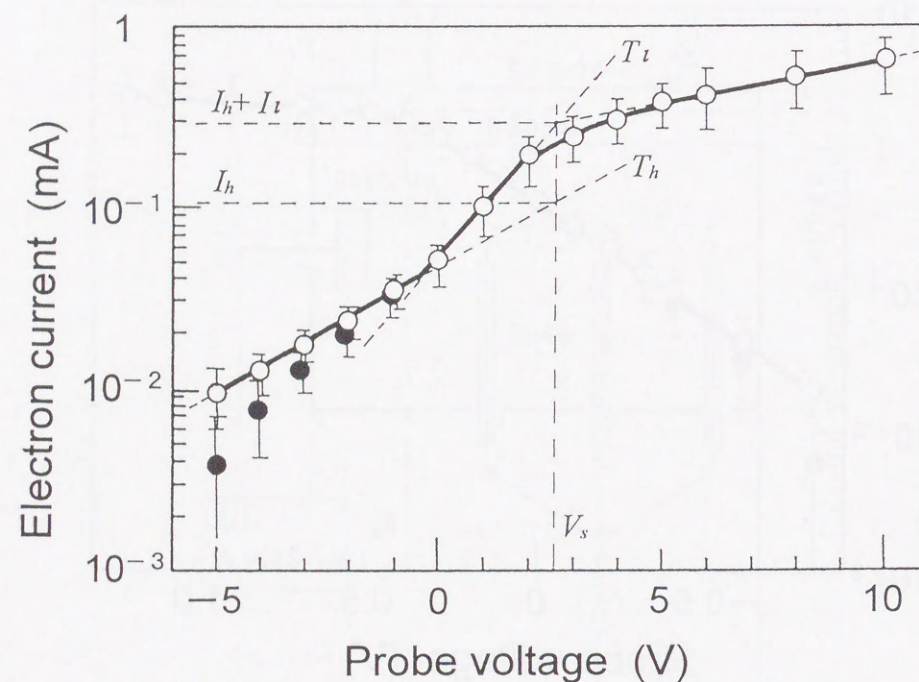
図3-2 実験装置およびプローブ測定回路



(a) 13.3Pa

図3-3 プローブ特性の一例

(陰極からの距離: 305mm)



(b) 0.13Pa

他方、13.3Paの圧力において、陰極点を出た電子の平均自由行程は、およそ数mmと短い。その結果、ガス分子との衝突および電子の相互作用により散乱されて速度が減少してしまうために、ビーム成分が消失し、等方的な単一エネルギーのMaxwell分布を持つようになるものと考えられる。

得られたシングルプローブの電流—電圧特性から電子温度が計算できる。プローブの電子電流特性から電子の温度 T_e は、Langmuir³⁾によると次式から求めることができる。

$$\frac{d \ln I_e}{dV} = \frac{e}{kT_e} \quad (3-1)$$

ここで I_e はプローブに流入する電子電流、 V はプローブ電圧、 k はボルツマン定数である。

(3-1)式は、無衝突プラズマ、すなわち、プローブ電極の半径 r_p およびプラズマのデバイ長 λ_d が電子の平均自由行程 λ_e に比べて小さいとき有効とされている²⁾。本実験の場合、最も厳しい条件、圧力27Paでも $\lambda_d \approx 8 \times 10^{-2}$ mmおよび $r_p \approx 0.2$ mmであり、 $\lambda_e \approx 2$ mmに比べて小さい。(3-1)式を用いて図3(a)より電子の温度 $T_L=0.28$ eV、図3(b)より高速電子の温度 $T_H=3.08$ eV、低速電子の温度 $T_L=1.52$ eVとなる。

森宮ら⁶⁾は単一陰極点銅真空アークプラズマの電子温度を計測し、50Aで1.70eVという値を得ている。このときの圧力は 7×10^{-5} Paと我々の場合に比べてかなり低く、電極構造も、測定箇所も異なるため、両者を直接比較するのは無理であるが、高真空中で数eVという値から考えると、我々の結果は妥当性があるものと考えている。

圧力を変えて測定した電子温度の結果を図3-4に示す。同図より、圧力の低下に伴って、電子の温度 T_H および T_L は高くなる。さらに、陰極に近い程電子温度は高くなる。この結果は、真空アーク放電プラズマ中に存在する電子は陰極点から供給されることを示唆している。

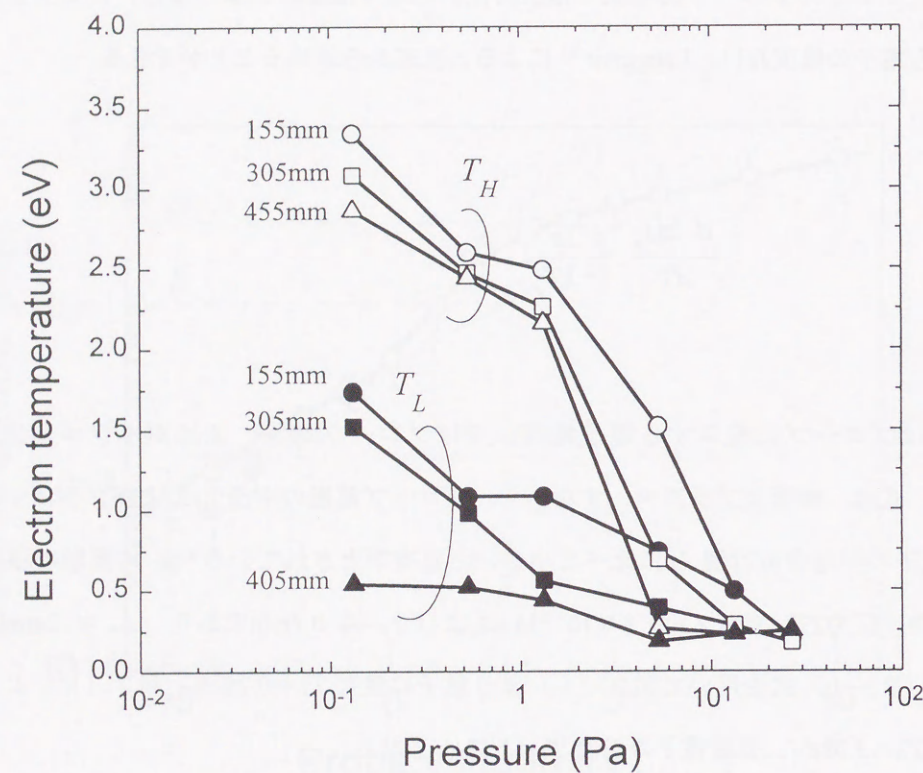


図3-4 電子温度の圧力依存性

3. 3. 2 プラズマ電位とフローティング電位

前述した図3-2のように、チャンバー壁（アーク放電の陽極）を基準電位として、プラズマ中にプローブを挿入し、その電流-電圧特性を測定すると図3-3の特性が得られた。図中に示した V_s がプラズマ電位（空間電位）を意味する。プローブがこの電位と等しくなったとき、プローブに流れる電子電流は飽和するので、プラズマ電位は原理的には電子電流-電圧特性のくびれ（変曲点）で定義されている。図3-2には、電流が零になるプローブの電位は示していないが、この電位はフローティング電位（浮動電位） V_f と呼ばれる。一例として、陰極から305mmの距離で計測した V_s 、 V_f およびそれら電位の差（ $V_s - V_f$ ）を図3-5に示す。同図より、圧力の減少とともに V_s は0.3から2.5Vと高くなり、常に基準電位である陽極電位よりも正の値をとっている。すなわち、電子密度よりイオン密度が高い状態、言い換えれば、イオンリッチなプラズマであると考えられる。この理由は、電子の移動度がイオンのそれよりも大きいことに起因すると考える。すなわち、イオン（ Ti^+ 、 Ti^{++} 、 N_2^+ ）に比べ迅速な運動をする電子は容易にプラズマ中からチャンバー壁面（陽極）に到達する。その結果、プラズマは正の電位になり、電子のチャンバー壁面への拡散を妨げる作用をしていると言える。一方、フローティング電位 V_f は、圧力の減少とともに-0.7Vから-6.5Vと V_s よりも電位が大きく変化している。この理由は以下のように考えることができる。 V_s 、 V_f および電子温度 T には次式の関係がある¹⁷⁾。

$$\frac{e \cdot (V_s - V_f)}{k \cdot T} = \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot M_i}{\pi \cdot m} \right) \quad (3-2)$$

ここで、 e は電子の電荷、 k はボルツマン定数、 M_i はイオンの質量、 m は電子の質量である。

(3-2)式は、電子温度が高くなるのに伴い、 $(V_s - V_f)$ の値は大きくなることを示している。図3-5を見てみると、圧力の低下とともに $(V_s - V_f)$ の値は大きくなっている。これは、前項に示した圧力の低下とともに電子温度が高くなることに関係している（図3-4参照）。すな

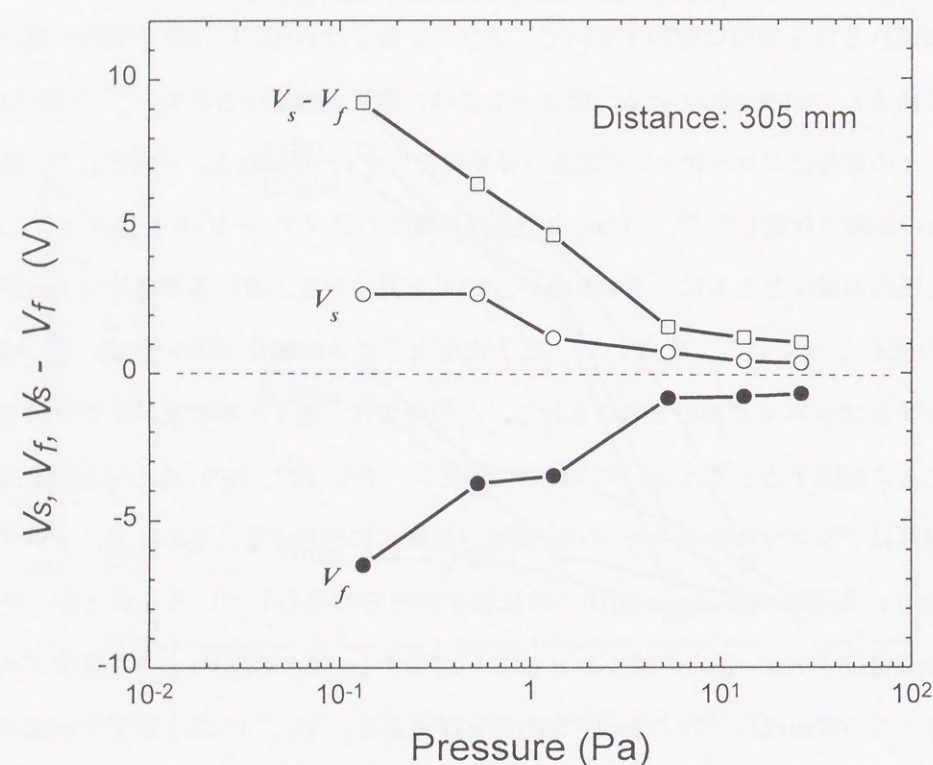


図3-5 プラズマ電位 V_s およびフローティング電位 V_f の
圧力依存性

わち、 V_f の電位ではプローブに流れる電流が零でなければならないので電子温度が高いほど、高エネルギーの電子を追い返すために V_f は大きな負の値をとることになる。

3.3.3 電子密度

電子密度は電子温度、飽和電子電流およびプローブ表面積から算定できる。図3-3 (b)に示すようなbi-Maxwell分布の場合、低電子エネルギーを T_L (eV)、密度を n_L (cm^{-3})、高電子エネルギーを T_H (eV)、密度を n_H (cm^{-3})とし、高エネルギー電子だけによる電子飽和電流を I_H (A)、高エネルギー電子と低エネルギー電子の両成分による電子飽和電流を I_L (A)とする。これより、プラズマ密度 n_L は次式で与えられる⁵⁾。

$$n_H = C \cdot I_H / (T_H)^{1/2} \quad (3-3)$$

$$n_L = C \cdot (I_L - I_H) / (T_L)^{1/2} \quad (3-4)$$

ここで、 I は飽和電子電流、 T は電子温度、添字 H と L はそれぞれ電子の高エネルギー成分と低エネルギー成分を表す。定数 C はプローブの形状と物理定数によって決る係数である。本実験において、 C は 3.85×10^{13} となる。上式を用いて電子密度を計算すると、図3-3 (a)における電子密度は $1.38 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 、図3-3 (b)における電子密度 n_H 、 n_L はそれぞれ 2.41×10^9 、 $6.24 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ となる。なお、前述した森宮らは実験条件は異なるが50 Aアークで $7.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ という値を得ている。これは、計測箇所が陰極から10mmと我々の場合と比べてかなり短いからであろうと考えられる。

図3-6は陰極からの距離をパラメータとしたときの圧力に対する全プラズマ密度の変化の様子である。同図より、陰極に近い距離ほど全プラズマ密度は高くなることが示される。このことは、プラズマを構成する大多数のイオンおよび電子が陰極近傍で生成されてチャンパー空間に拡散することを示唆している。一方、プラズマ密度の変化の様子は、陰極からの距離によって

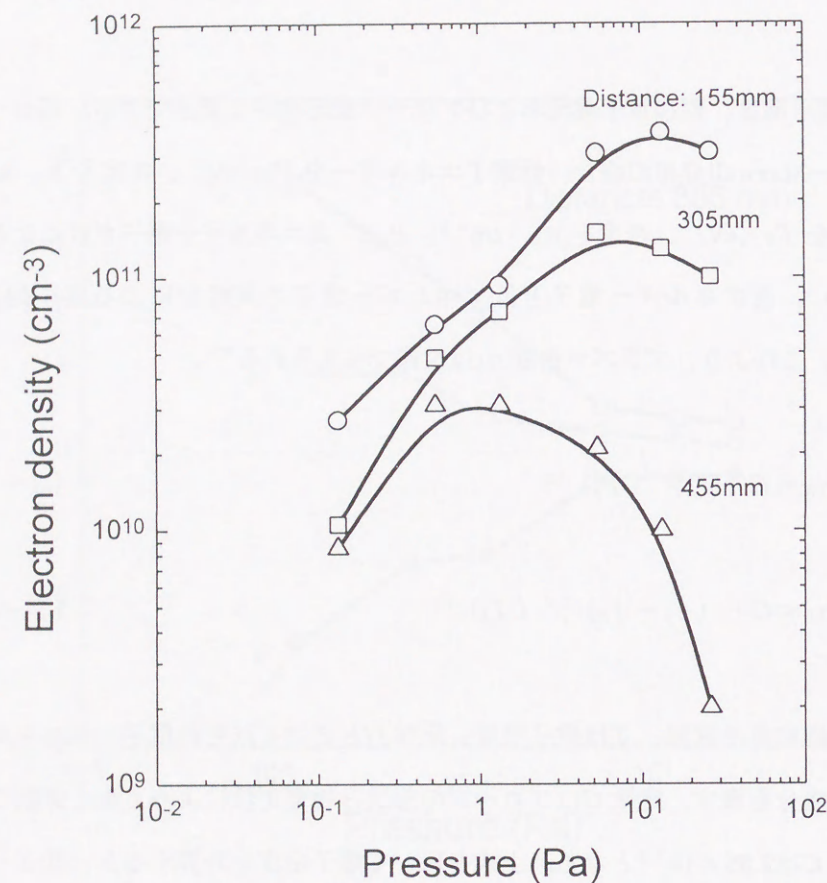


図3-6 電子密度の圧力依存性

異なっている。例えば、距離155mmにおいては、12Paで最大値に達するのに対し、455mmにおいては0.5Paまで圧力の低下に伴って密度は増加する。すなわち、この結果は、圧力の高いとき陰極に近い距離に形成されていたプラズマが、圧力の低下に伴ってチャンバー内全体に広がっていくことを意味している。このプラズマの空間的な広がりに関しては、距離に対するプラズマの密度差からも言える。例えば、455mmにおけるプラズマ密度 (n_{455}) と155mmにおけるプラズマ密度 (n_{155}) の割合の圧力に対する変化を示した図3-7は、距離に対するプラズマ密度の差が圧力の低下と共に小さくなることを示している。27Paにおいて155mmでのプラズマ密度は455mmの174倍にも達するのに対して、0.13Paにおいては3倍に減少している。このことは、陰極近傍で生成されたプラズマが圧力の低下に伴ってチャンバー空間全体に一樣に広がることを意味する。

3.4 プラズマ中のイオン

プラズマが、主にどのイオン種によって電気的中性が保たれているのかを検討する。すなわち、前節に示した電子密度特性とプラズマ中に含まれるイオン種からの発光スペクトル強度特性との相関から検討を試みる。

陰極にチタン、導入ガスに窒素を用いた真空アーク放電プラズマ中のイオン種には Ti^+ 、 Ti^{++} 、および N_2^+ が含まれていることを第2章で示した。これらイオン種からの発光スペクトル強度 I と粒子数 N は (3-5) 式で関係づけられている⁸⁾。

$$I = N \cdot A \cdot h \cdot \nu \quad (3-5)$$

ここで、 A は遷移確率、 ν はスペクトル線の振動数、 h はプランク定数である。従って、スペクトル特性を測定すれば、そのイオン種の粒子数の変化のおおよその様子がわかる。そこで、プローブ測定と同じ条件下で Ti^{++} 、 Ti^+ 、 N_2^+ からのスペクトル強度を測定した。すなわち、 Ti^+ : 368.52nm、 Ti^{++} : 251.60nm、 N_2^+ : 391.44nmにモノクロメータ (G250, Nikon) の波長を設

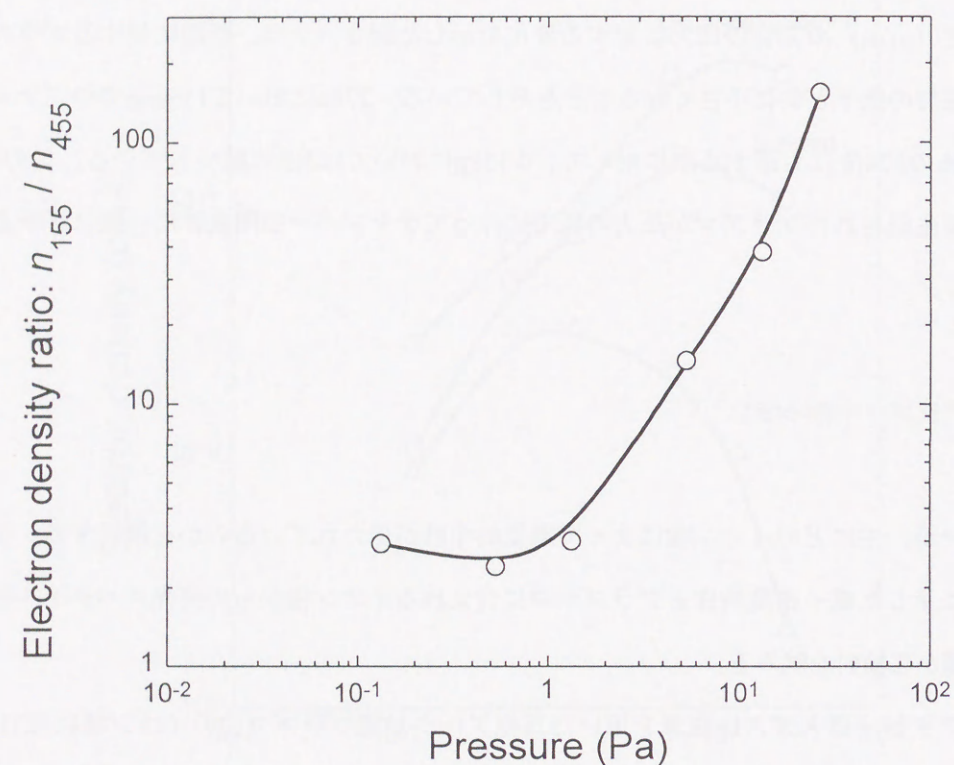


図3-7 陰極からの距離155mmと455mmとでの電子密度の比 ($n_{155\text{mm}}$) / ($n_{455\text{mm}}$) の圧力依存特性

定し、プローブ測定と同一箇所からのスペクトル強度特性を測定した。図3-8はそれらの結果を示している。なお、同図において、それぞれスペクトル強度の最大値を基準100にとっている。同図(a)(b)(c)とプラズマ密度と圧力の関係図3-6とを比較すると、図3-8(a)のTi⁺スペクトル強度特性と様相が似ている。そこで、両者の相関性をみってみる。圧力を介してプラズマ密度とTi⁺スペクトル強度の関係を両対数でプロットすると図3-9が得られる。図に見られるように、プラズマ密度とTi⁺スペクトル強度とはほぼ直線関係にあるので、プラズマ密度 n とTi⁺スペクトル強度の関係を示す式としては、次のように示される。

$$I_n = A n^B \quad (3-6)$$

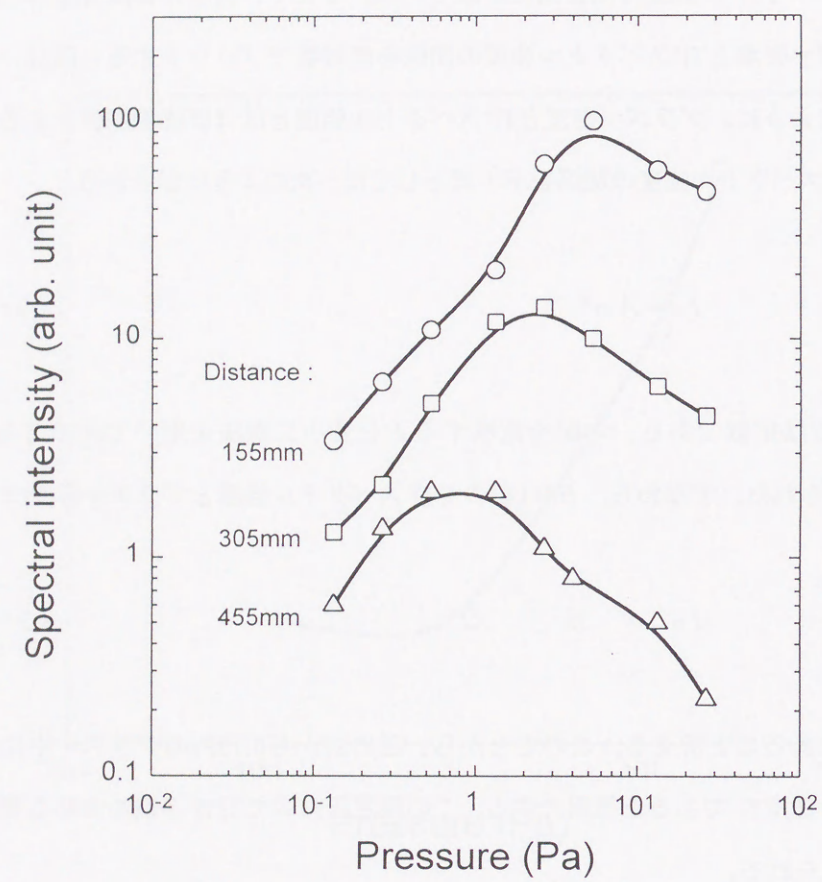
ここで A と B は定数であり、勾配を意味する B を最小二乗法を用いて求めてみた。その結果、 $B=1.06$ が得られた。すなわち、 $B \approx 1$ なのでTi⁺スペクトル強度とプラズマ密度は

$$I_n \propto n \quad (3-7)$$

の比例関係にあると言える。このことから、圧力27から0.13Paのプラズマ中において多数を占めるイオン種はTi⁺であると推察できる。この測定圧力域でTi⁺が多数を占める理由として、次のことが考えられる。

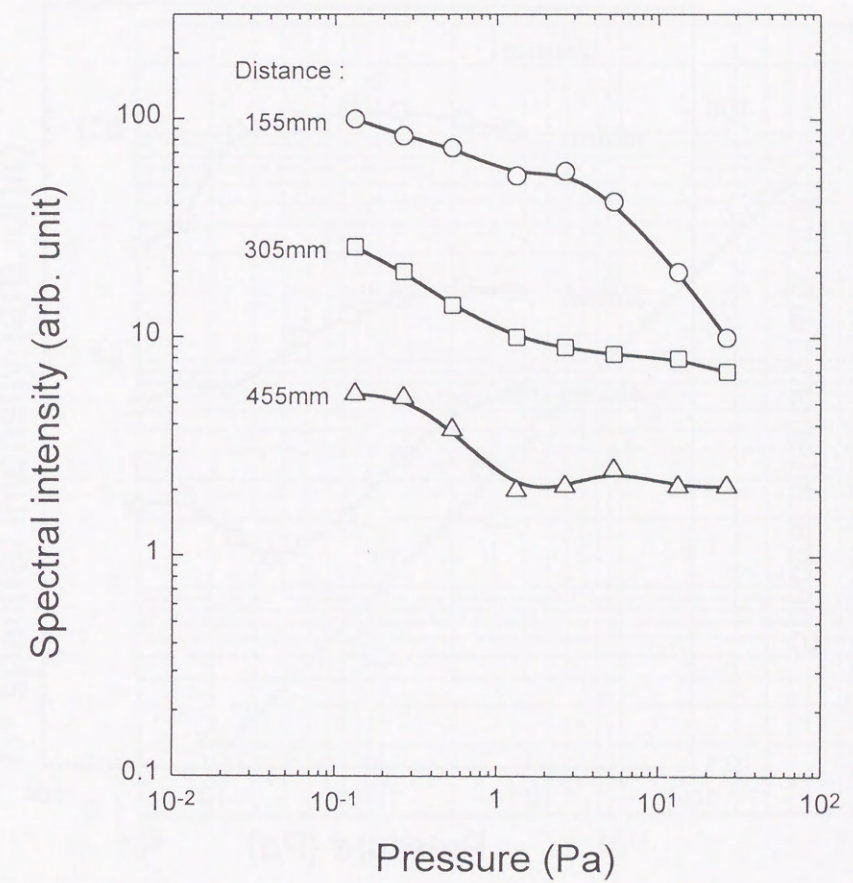
Daalder⁹⁾によると、真空アーク放電における陰極材料の電離機構は、陰極点の高温のために、全ての原子がイオン化してプラズマ中に放出され则认为られる。さらに、Lunevら¹⁰⁾の研究によると、陰極にチタンを用いた圧力 7×10^{-4} Paの真空アーク放電の場合、Ti⁺⁺の全イオンに対する割合は67%に達する。

これらのことから考えて、本実験の測定圧力域0.1~10Paの領域では、陰極から放出されたTi⁺⁺がプラズマ中の低速電子との再結合確率が高く、 $\text{Ti}^{++} + e \rightarrow \text{Ti}^+$ のような再結合反応が生じていると考える。この、Ti⁺の生成メカニズムに関しては、第5章でさらに議論を進める。

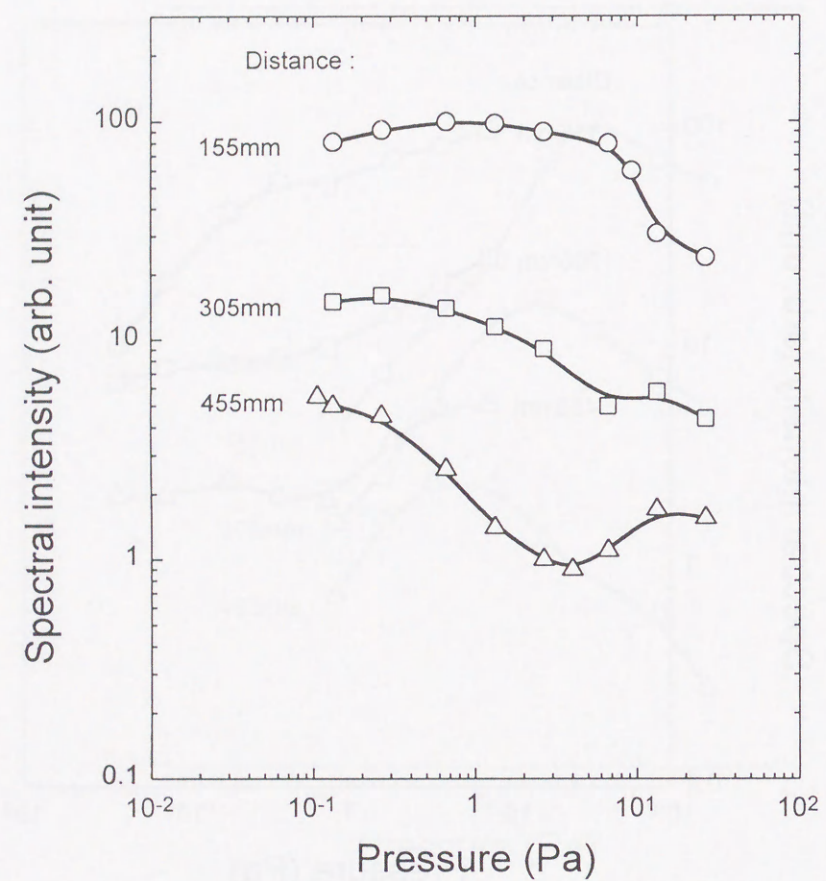


(a) Ti^+

図3-8 陰極からの距離を変えて測定した Ti^+ 、 Ti^{++} および N_2^+
スペクトル強度の圧力依存性



(b) Ti^{++}



(c) N_2^+

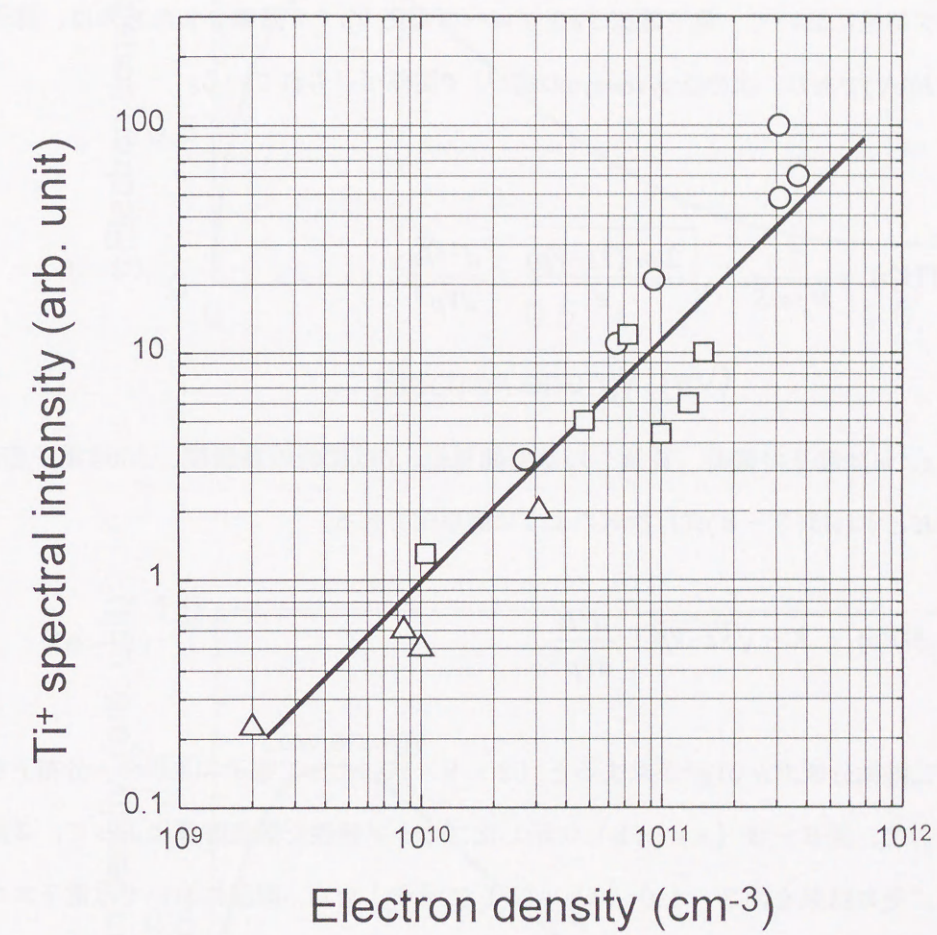


図3-9 Ti^+ スペクトル強度と電子密度との相関

(陰極からの距離、○: 155mm、□: 305mm、△: 455mm)

3. 5 電子のエネルギー

3. 5. 1 電子のエネルギー分布

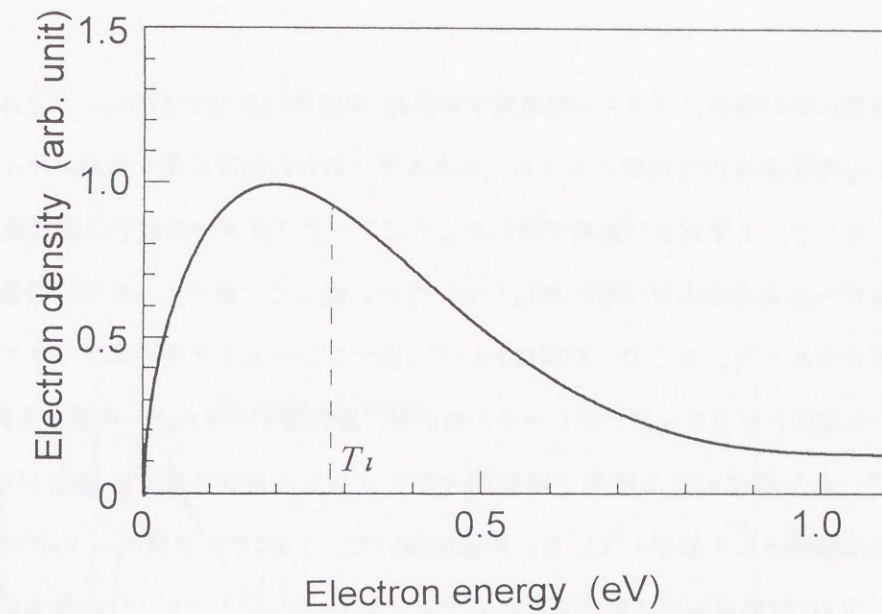
プローブ特性において、電子電流 I_e をプローブ電圧 V_p で2階微分したものは、電子エネルギー分布 $F(\text{eV})$ であり、次のDruyvesteynの式¹⁾で関係づけられている。

$$F(V_p) = \frac{2}{N_e \cdot e \cdot S} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot (V_s - V_p)}{e}} \cdot \frac{d^2 I_e}{dV_p^2} \quad (3-8)$$

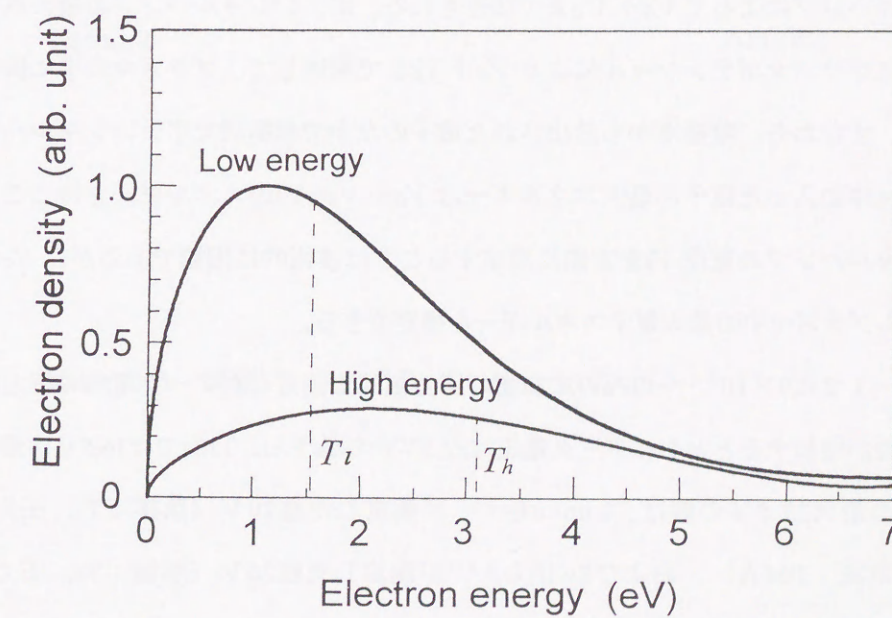
ここで、 e 、 m は電子の電荷、質量、 V_s は空間電位、 S は探針の表面積、 N_e は電子密度である。定数項を K とすれば(3-8)式は次式のように簡単化できる。

$$F(V_p) = K \cdot \sqrt{V_s - V_p} \cdot \frac{d^2 I_e}{dV_p^2} \quad (3-9)$$

従って、二階微分値 $d^2 I_e / dV_p^2$ が求まると(3-9)式によって電子エネルギー分布 F を決定できる。そこで、図3-3 (a) (b) に示したプローブ特性を数値計算によって、2階微分値を求めた。その結果を図3-10 (a) (b) に示す。なお、同図においては電子エネルギー分布関数 F の最大値を1.0に規格化している。図中には電子温度 T も示した。なお、図3(b)における電子エネルギー分布関数は(3-3)および(3-4)式から求めた $N_H : N_L = 27.9 : 72.1$ を基に計算したものである。同図(a)から、電子の最大エネルギーは1.2eV以上であることがわかる。また同図(b)から5eV以下では低エネルギー電子密度の方が高エネルギー電子密度よりも高いが、5eV以上では両者の値はほぼ一致し、最大エネルギーは7eV以上であることがわかる。



(a) 13.3 Pa



(b) 0.13 Pa

図3-10 電子エネルギー分布の例

3. 5. 2 最大電子エネルギー

電子温度が低い場合、プラズマ構成粒子の励起・電離等に寄与するのは、エネルギーの平均的な値である電子温度付近の電子よりも、エネルギー分布の裾野に属する高エネルギーの電子群である。3. 3. 1項および前項で示したようにアークプラズマの電子温度は数eVと低く、電子エネルギー分布の最大値は零に漸近していない。従って、電子エネルギーの最大値を見積ることができなかった。そこで、本項において、ポテンシャルモデルを本アークプラズマに適用し、アーク電圧とプラズマポテンシャルの値から、最大電子エネルギーの推定を試みる。

真空アーク放電における陰極と陽極間のポテンシャル特性のモデル図を図3-11に示す。基準電位は陽極として表示している。同図において、 V_a はアーク電圧、 V_s はプラズマポテンシャル、 V_0 は陰極点前面に形成されたポテンシャルハンプ^{12, 13, 14)}の最大電位である。陰極点からポテンシャルハンプまでの距離は μm のオーダー¹³⁾である。このポテンシャルモデルから、電子の加速メカニズムを次のように考えることができる。陰極点を出発した電子はポテンシャルハンプによって $V_a + V_0$ まで加速される。ポテンシャルハンプの最大点を通過した電子は次にプラズマポテンシャルにより $V_a + V_s$ まで減速して、プラズマの中に供給されることになる。すなわち、陰極点から放出された電子のなかで無衝突でポテンシャルハンプを通過しプラズマ中に入った電子の最大エネルギーは $V_a + V_s(\text{eV})$ のエネルギーを持つことになる。ポテンシャルハンプの電位 V_0 を実際に測定することは技術的に困難であるが、 V_0 の値が未知であってもプラズマ中の最大電子エネルギーを推定できる。

図3-12に $7 \times 10^{-4} \sim 40\text{Pa}$ の広範囲の圧力領域で測定したアーク電圧の圧力依存特性を示す。圧力が増加するとともにアーク電圧は22.5Vから低下し、17Paでは16.5Vに達している。なお、この最大22.5Vの値は、Lunevら¹⁵⁾が測定した値20V（陰極；Ti、圧力； $7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、アーク電流；100A）、およびSwiftら¹⁶⁾が測定した値20V（陰極；Ti、圧力； $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、アーク電流；80A）と同程度の大きさである。

アーク電圧 V_a にプローブ測定から得られたプラズマポテンシャル V_s を加えれば陰極を基準としたプラズマポテンシャルが得られる。その結果を図3-13に示す。プラズマポテンシャルは0.13Paのとき21.7Vであり、圧力の上昇とともに減少し、13Paのとき16.9Vに達している。

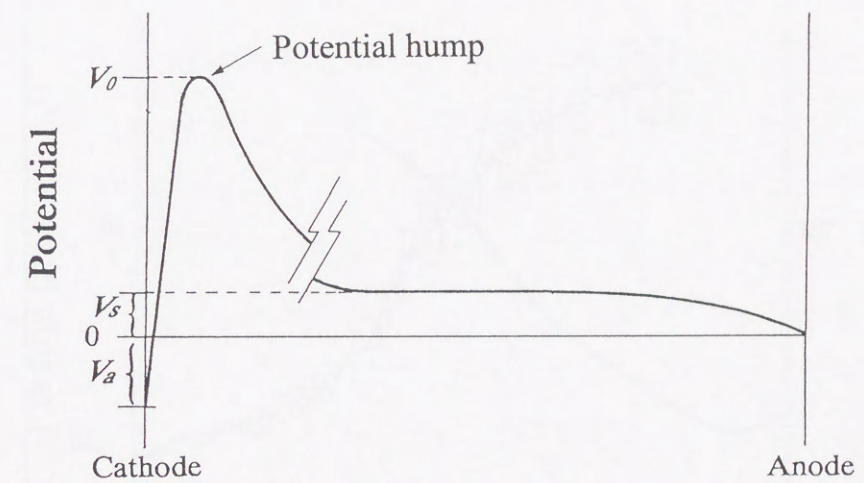


図3-11 真空アークのポテンシャルハンプモデル^{12, 13, 14)}

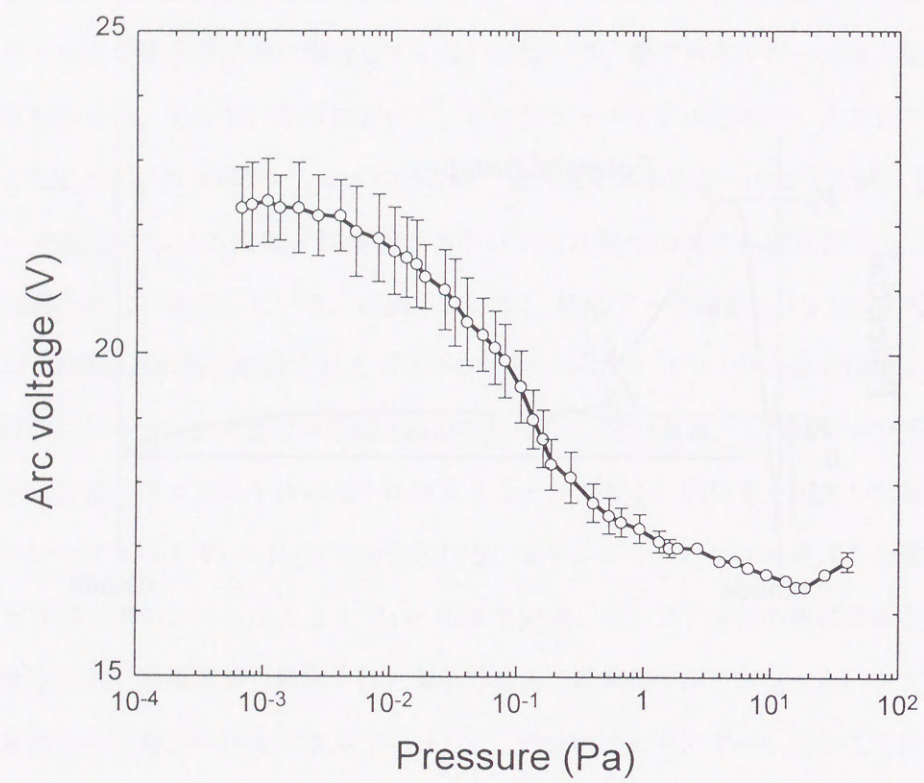


図3-12 アーク電圧-圧力特性
(アーク電流: 50A)

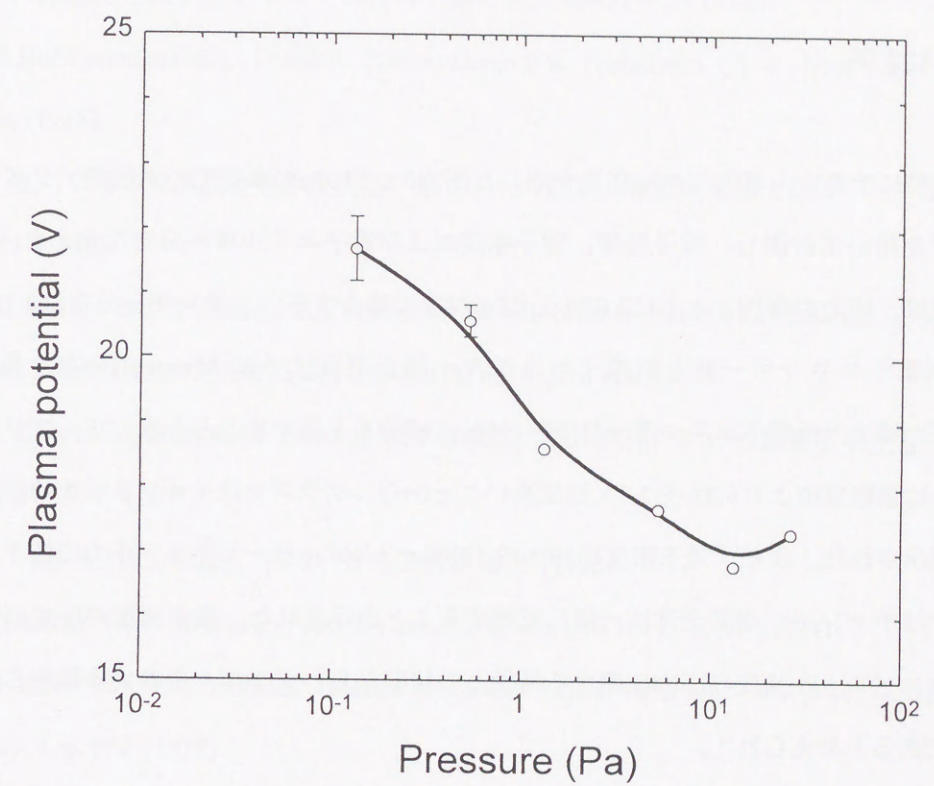


図3-13 陰極電位を基準としたプラズマポテンシャルの
圧力依存性

従って、陰極から放出された電子が無衝突でこの位置（陰極からの距離305mm）に達したとすれば、その電子のエネルギーはこれらの値をとることになる。従って、電子エネルギーの最大値は、0.13、13Paにおいてそれぞれ21.7、16.9eVと見積られる。第5章において、これら電子エネルギーの値から、プラズマ中のN₂の励起・電離メカニズムを議論する。

3. 6 むすび

陰極材料にチタン、導入ガスに窒素を用いた圧力0.1～10Paの真空アーク放電プラズマを静電プローブを用いて計測し、電子温度、電子密度および電子エネルギー分布を求めた。その結果、電子温度は、圧力の増加とともに3.08から0.28eVまで減少する。エネルギー分布は0.1Paの圧力域では高電子エネルギー群と低電子エネルギー群が混在するbi-Maxwell分布を呈し、一方、10Paの圧力域では低電子エネルギー群のみのMaxwell分布を呈することを示した。プラズマポテンシャルは陽極電位より0.3から2.7V程度高いことから、プラズマはイオンリッチの状態にであることが示された。また、電子密度は10⁹から10¹¹cm⁻³のオーダーであり、圧力の低下とともに、プラズマはチャンバー空間全体に一樣に拡散することが示された。電子密度の圧力に関する特性と発光スペクトル強度の圧力に関する特性との相関から、プラズマ中の大多数を占めるイオンはTi⁺であると考えられた。

電子エネルギー分布に関して、その分布の裾野は広く、最大値は16.9から21.7eVに達すると推定された。

参考文献

- 1) 例えば、宮本、「核融合のためのプラズマ物理」、p. 202, 岩波書店 (1976)
- 2) 堤井、「プラズマ基礎工学」、p. 128, 内田老鶴圃 (1986)
- 3) 土手、「探極測定法 I」、プラズマ研究所技術報告, IPPJ-DT-9 23 (1986)
- 4) R. H. Huddleston and S. L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques, Ch. 4*, New York : Academic Press (1965)
- 5) 南 他、「プラズマ導波管中の大振幅キャビトンの測定」、電気学会論文誌A, vol. 107, no. 7, p. 347 (1976)
- 6) O. Morimiya and N. Ikeno, "An estimation of ion velocity distribution function in single spot copper vacuum arcs," *T. IEE Japan*, vol. 102-A, no. 8, p. 1 (1982)
- 7) M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning, 土手敏彦訳, 「低圧気体における放電現象」, p. 117, 生産技術センター (1987)
- 8) 神山 他, 「分光分析法」, p. 20, 日刊工業新聞社 (1956)
- 9) J. E. Daalder "Cathode spot and vacuum arcs," *Physica*, vol. 104 C, p. 91 (1981)
- 10) V. M. Lunev and V. G. Padalka, "Plasma properties of metal vacuum arc," *Sov. phys. Tech. phys.*, vol. 22, no. 7, p. 858 (1977)
- 11) M. J. Druyvesteyn, "Der Niedervoltbogen," *Z. Physik*, vol. 64, p. 781 (1930)
- 12) A. A. Plyutto et al., "High speed plasma streams in vacuum arcs," *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 2, p. 328 (1965)
- 13) W. D. Davis and H. C. Miller, "Analysis of the electrode products emitted by dc arc in a vacuum ambient," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 5, p. 2212 (1969)
- 14) P. J. Martin et al., "Characterization of Ti vacuum arc and the structure of deposited Ti and TiN films," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A5, no. 1, p. 22 (1987)
- 15) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc. II," *Sov. Phys. Tech Phys.*, vol. 22, no. 7, p. 858 (1977)

- 16) P. D. Swift et al., "Cathode spot phenomena in titanium vacuum arcs," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 2, p. 505 (1989)
- 17) B. Chapman, *Glow discharge processes*, Ch.3, John Wiley & Sons (1980)

第4章 イオンのエネルギー分布およびイオン運動の方向性

4. 1 はじめに

本章では、圧力0.1~2Paの中真空アークプラズマにおいて陰極点から放出されるチタンイオンのプラズマ中での挙動について述べる。一般に、プラズマ内での荷電粒子やラジカルの挙動は、プラズマプロセスにおいて重要であると考えられている。アークプラズマを用いたプラズマプロセスにおいても同様である。高真空アークプラズマを用いたプラズマプロセスの場合、イオンは、直接生成物の性質を決めるのに寄与しているものと考えられているが¹⁾、イオンと導入ガス粒子との衝突の影響が顕著となる中真空領域のプラズマ中のイオンの挙動は、高真空アークプラズマと比べて研究が遅れているようである。中真空アークプラズマ装置を用いてTiN膜を作製するプロセスにおいては、陰極から放出されるイオンの振る舞い（イオン種、エネルギー分布、運動方向、再結合）を知ることは、各種イオンの生成メカニズムやコーティング薄膜の生成メカニズムを追及するうえで、重要な意味を持っている。なぜならば、TiN反応において、N₂の解離にTi⁺が寄与しているとも考えられるからである²⁾。この意味で、中真空での陰極からの金属イオンの挙動を知ることはTiN膜形成のメカニズムの解明に限らず、他の化合物の生成プロセスの理解に役立つと考える。しかし、中真空領域のアークプラズマにおけるイオン種とその運動状態との関係に言及した研究はほとんどなされていない。本章では、チタン陰極窒素ガス真空アークのイオンエネルギー分布およびその運動の方向性を圧力との関連において検討する。

イオンエネルギー分布を測定するために、格子型エネルギー分析器 (Gridded Energy Analyzer: GEA) を二種類試作し (電極間隔 1 mm のものと、電極間隔 6 ~ 7 mm で差動排気型のもの)、チタンイオンのエネルギー分布を計測した。さらに、平板プローブを用いてイオン電流を計測し、イオンの運動方向性について検討する。

4. 2 格子型イオンエネルギー分析器

4. 2. 1 格子型エネルギー分析器 (GEA) の構造と測定法

製作したGEAの構造の概略を図4-1に示す。テフロンで作られた外枠、4枚のメッシュ (SUS304, 200mesh/inch, ϕ 20mm) で作られたグリッドおよびコレクター (SUS304) から構成されている^{3, 4)}。各グリッド間隔およびグリッド4とコレクターとの間隔は、1mmである。このGEAのグリッドおよびコレクターに印加する電位の様相を図4-2に示す。グリッドG₁の電位はフローティングである。G₂の電位はGEA内部への電子の入り込みを防ぐため-30Vとした。G₃の電位はあるエネルギーを越えるエネルギーを持ったイオンだけを通過させるために正の可変電位とした。コレクターへイオンが衝突することによって発生する二次電子の影響を防ぐためにグリッドG₄に-30Vの電位を印加した。コレクターには-10Vを印加しグリッドG₃を通過してきたイオンを収集させた。電位の基準はチャンバー (アーク放電陽極) としたが、本装置では図4-3に示すようにチャンバーを接地しているため、接地電位となる。

測定対象としているイオンがZ価の電離状態にあるとすれば、コレクターに到達できるイオンのエネルギーのしきい値 E_i (eV) とグリッドG₃の電位 V_{G3} (V) との間には、次式の関係がある⁴⁾。

$$E_i = Z \cdot e (V_{G3} - V_p) \quad (4-1)$$

ここで、 e は素電荷 (C)、 V_p (V) は測定箇所のプラズマ電位である。本研究対象としたプラズマ、すなわち、圧力0.1~2Paのチタン陰極、窒素ガス導入真空アークプラズマ中のイオンはTi⁺、Ti²⁺およびN₂⁺である⁵⁾。その中でも、大多数を占めるイオンはTi⁺である⁶⁾。従って、本実験のプラズマでは (4-1) 式の価数Zは1とおいてよい。グリッドG₃にプラズマ電位 V_p より正のある電位 V_{G3} が印加されている場合、コレクターに流れ込む電流は (4-1) 式の関係から求められるしきい値 E_i 以上のエネルギーを持つ全イオンの積分値である。このコレク

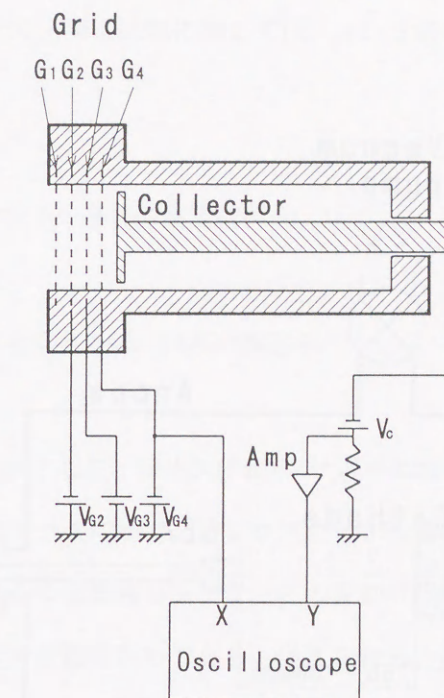


図4-1 GEAの構造

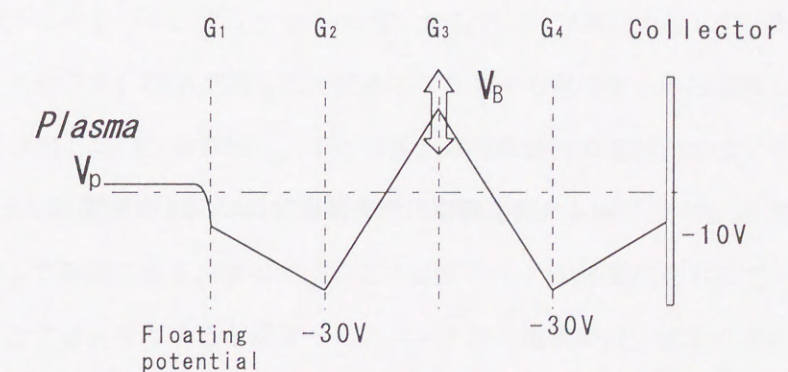


図4-2 GEAのグリッドおよびコレクターの電位

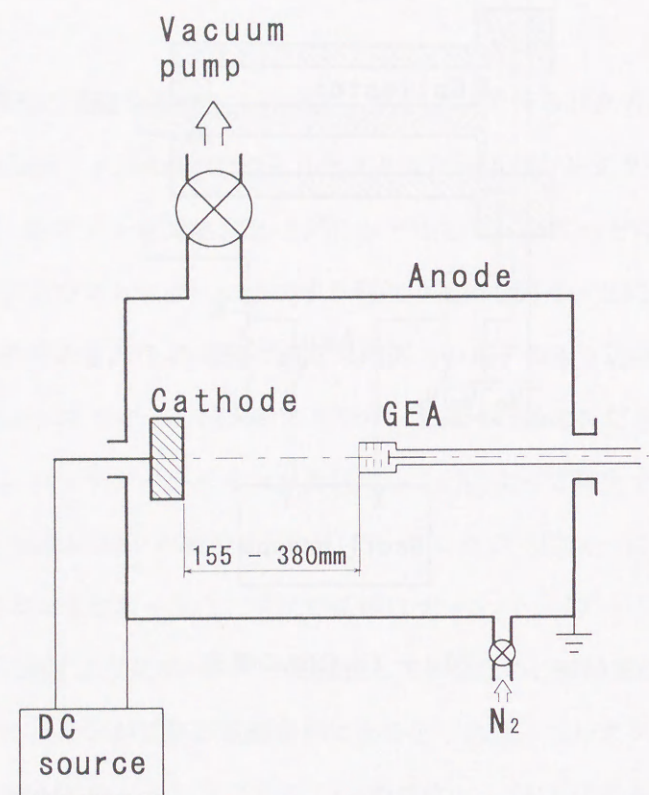


図4-3 真空アーク装置およびGEAの位置

ター電流とグリッドG₃の電位との関係を図4-1に示すようにオシロスコプのX-Y端子に取り込んで測定した。なお、測定原理に関しては、4.3節の差動排気型の分析器のところで詳述する。

4.2.2 イオンエネルギー分布の測定結果

4.2.2 (a) イオンエネルギー分布の測定例

GEAによる測定の一例として、圧力0.1Paのプラズマにおいて、陰極からの距離155mmの位置で測定された結果を図4-4に示す。オシロスコプの画面を撮影した実際の写真ではコレクター電流には±約40μAの変動幅があった。この変動は、陰極スポットが陰極表面を走行することに起因するプラズマ変動のためであると考えられる。そこで、それらの写真の濃淡画面を画像処理することにより濃度が最大となる点、すなわち、平均値を求めた。その結果が図4-4のプロットである。これらのプロット群を最小二乗法によって滑らかな多項式に近似し、それらの近似式を微分した。その結果が図4-4中の実線で示した曲線である。実際には、この曲線は両端で零に漸近するのであるが、近似式と実験データとがイオン電流の変化の割合が大きい領域で一致するように優先して多項式を決めたため、両端で $dI/dV=0$ となった。

(4-1)式で示したように、グリッドG₃の電位からプラズマ電位を差し引いた値がイオンエネルギーとなる。そこで、GEAで測定した箇所のプラズマの電位を二重被覆形のシングルプローブ⁵⁾を用いて測定した(3章参照)。その結果、本実験条件の範囲内ではプラズマ電位の変化範囲は0.5~2.5V程度である。このプラズマ電位の変化幅は、グリッドG₃の電位の変化幅(≒60V)に比較して無視できる。従って、ここではグリッドG₃の電位をもってイオンエネルギーを表わすこととする。そうすると図4-4のコレクター電流の微分値はイオン密度に対応することになる。結局、図4-4実線で示す曲線はGEA方向のイオンのエネルギーの分布を示すことになる。

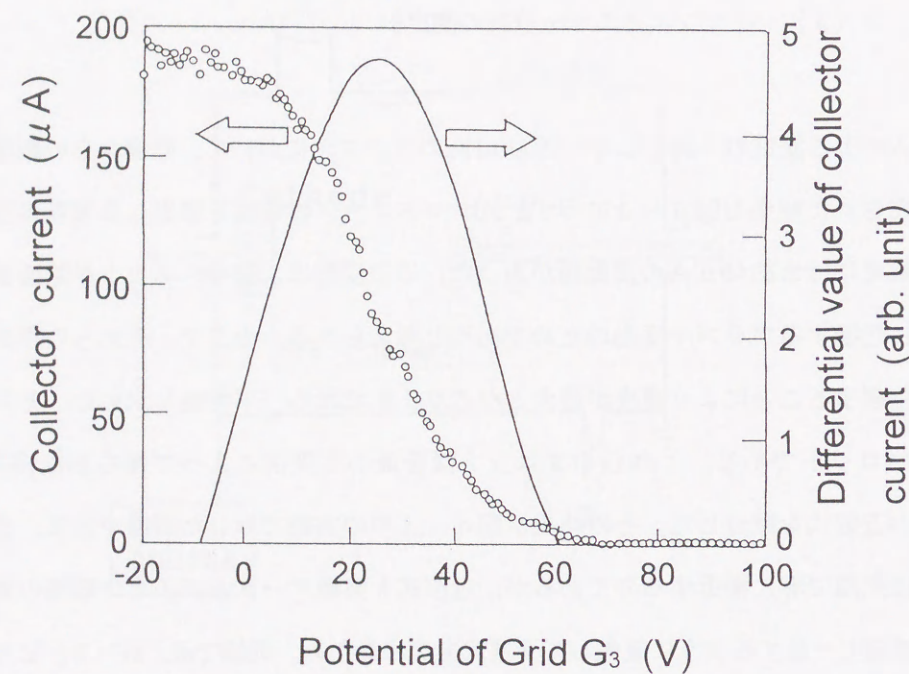


図4-4 GEAを用いて計測したコレクター電流と
その微分値の例

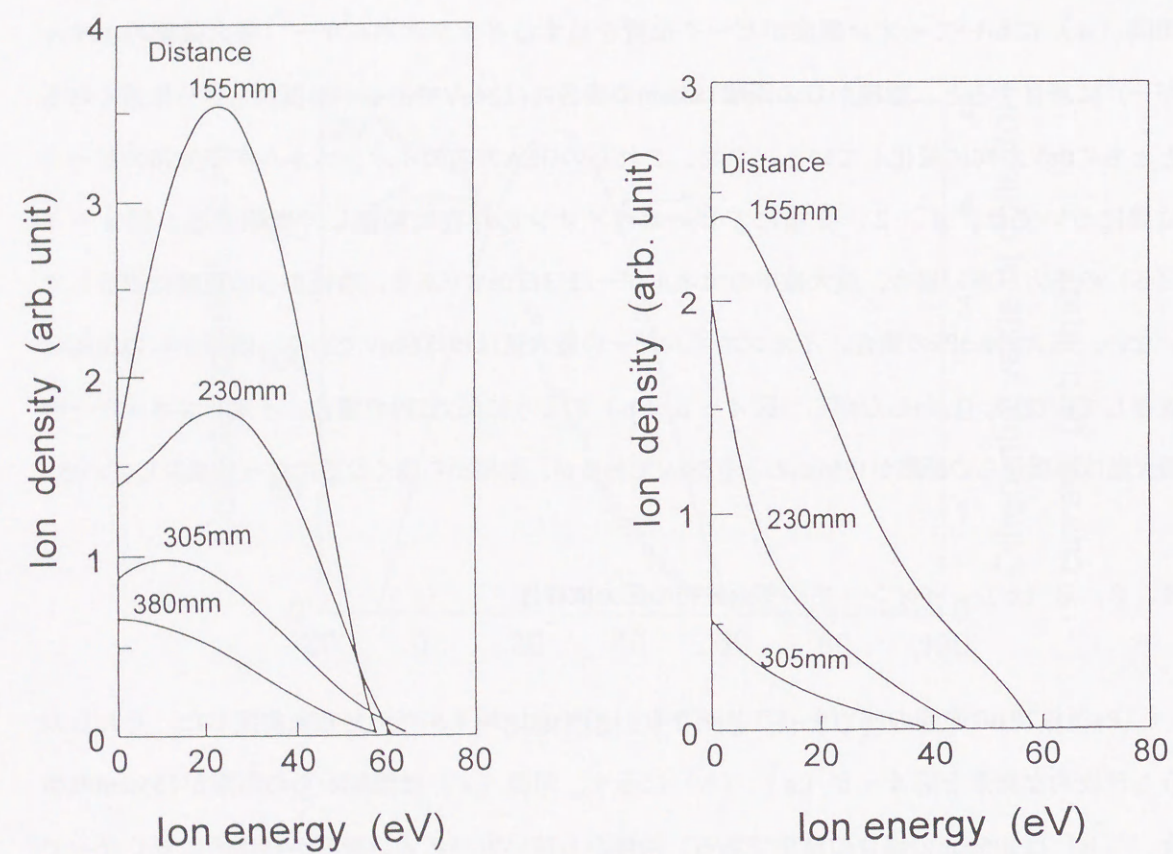
4. 2. 2 (b) イオンエネルギー分布の陰極からの距離に対する依存性

前項のようにして求めたGEA方向のイオンエネルギー分布の陰極からの距離に対する変化の様子を、圧力の低い場合(0.5Pa)と圧力の高い場合(2Pa)とに関し図4-5(a)(b)に示す。同図から陰極から遠くなるに従ってイオン密度は全体的に減少していることがわかる。同図(a)においてイオン密度がピーク位置を呈するイオンエネルギー(最大確率のエネルギー)に着目すると、陰極からの距離155mmの場合には24eVであるが陰極からさらに遠くなるとともに0eV方向に変化している。なお、これらのGEA方向のイオンエネルギー分布のピーク位置については、4. 2. 3項にてビーム性イオンの存在に関連して考察する。図4-5(b)の圧力が高い場合、最大確率のエネルギーはほぼ0eVであり、陰極からの距離に依存していない。圧力が0.5Paの場合、イオンエネルギーの最大値はほぼ60eVであり、陰極からの距離に依存していない。しかしながら、図4-5(b)のように圧力2Paの場合、イオンエネルギーの最大値は陰極からの距離が155mmのとき58eVであるが、陰極から遠くなるに従って減少している。

4. 2. 2 (c) イオンエネルギー分布の圧力依存性

0.1Paから2Paの範囲の圧力をパラメータとしてイオンエネルギー分布を測定した。それらのうち代表的な結果を図4-6(a)(b)に示す。同図(a)は陰極からの距離が155mmの場合、(b)は305mmの場合の結果である。陰極から遠い方がイオン密度が全体的に低くなっている。同図より、イオンの最大確率のエネルギーは圧力が高くなるに従って0eV方向に変化していることがわかる。また、イオンエネルギーの最大値は、陰極からの距離が155mmの箇所ではどの圧力でも60eV程度であるが、305mmの箇所では圧力の上昇とともに0eVの方向に減少している。

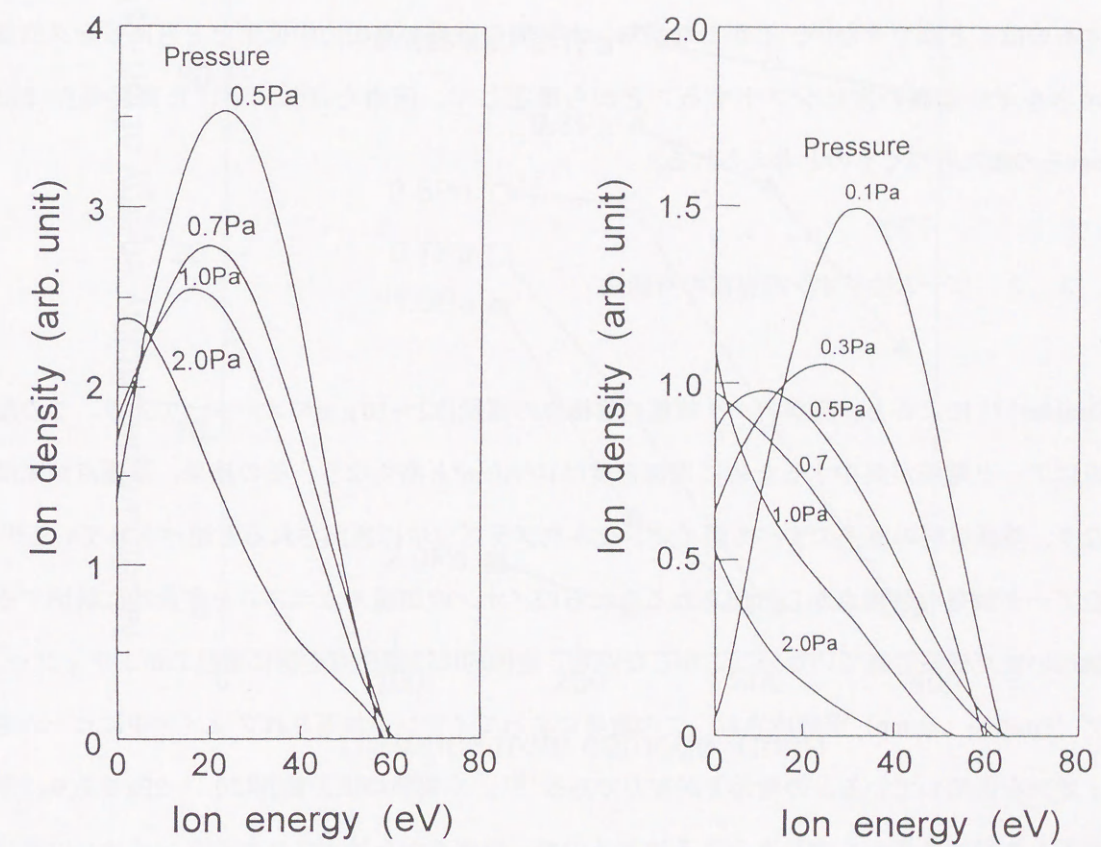
Davisら⁷⁾は静電型エネルギー分析器を用い種々の陰極材料(C, Ag, Ni, Al, Cu等)に関してイオンエネルギーの分布を測定し、その結果、イオンのエネルギー分布のピーク値は陰極材料によって異なっているものの、アーク電流50Aでは30~60eVの範囲であると報告している。Lunevら⁸⁾は、モリブデン陰極を使用した 7×10^{-4} Paの真空アークプラズマのイオンエネルギーを



(a) 0.5 Pa

(b) 2 Pa

図4-5 アークプラズマ内のイオンのエネルギー分布
(パラメータ：陰極からの距離)



(a) 155mm

(b) 305mm

図4-6 アークプラズマ内のイオンのエネルギー分布
(パラメータ：圧力)

計測し、陰極から放出されるイオンの平均エネルギーは20～30eVであると報告している。また、同氏ら⁹⁾は、エネルギー分析器を用いて、チタンについてのイオン種ごとの平均エネルギーを測定し、アーク電流80AにおけるそれぞれのイオンのエネルギーはTi⁺で70、Ti⁺⁺で43、Ti⁺⁺⁺で38eVの値を得ている。両氏の測定結果は超高真空および高真空のもとで得られたものであり、本研究の場合（5～0.5Pa）に比べてかなり圧力が低く、アーク電流も異なるため両者を直接比較するのはことはできない。しかしながら、本実験の結果から圧力の低下とともにピーク位置のエネルギーは高い方にシフトすることから推定して、圧力をさらに下げた実験条件ではLunevらの値に近づくものと考えられる。

4. 2. 3 ビーム性イオンの存在の可能性

Daalder¹⁰⁾によると、真空アーク放電の陰極点の直径は2～10 μ mのオーダーであり、この陰極点にアーク電流が集中するために電流密度は10⁸A/cm²と高くなり、その結果、陰極点が高圧となり、陰極材料の原子のすべてがイオン化されプラズマ中に放出されると述べられている¹¹⁾。真空アーク放電の陰極点から放出されるこれらのイオンの加速メカニズムを定量的に説明する理論はいまだ構築されていない。しかしながら、定性的には陰極点近傍に電位のポジティブ・ハンプ（Positive hump）が形成され、この電界によってイオンが加速されプラズマ中にビーム性のイオンを供給しているとの考え方が有力である¹²⁾。本実験の圧力範囲は0.1～2Paであり、測定箇所も比較的陰極から離れたところにあるので、陰極点から放出されたチタンイオンは途中で他の粒子と衝突し、次第にビーム性が失われていく。図4-5および図4-6のイオンエネルギー分布の圧力および陰極からの距離に対する変化はイオンの運動がビーム性からランダム性に移行していく様相を示している。イオンエネルギー分布がピークを呈する度合いが強い程ビーム性が強くなるものと理解される。従って、イオンエネルギー分布におけるイオンの最大確率のエネルギー値はビーム性イオンのエネルギーの尺度表わしているとも考えられる。この値を陰極からの距離および圧力の関数としてプロットしたのが図4-7である。同図から、各圧力において、イオンの最大確率のエネルギー値は陰極から遠くなると共に減少していることがわかる。この減少の割合は、0.1Paの場合は小さいが、0.3～1.0Paの場合大きい。また、2.0Paの場

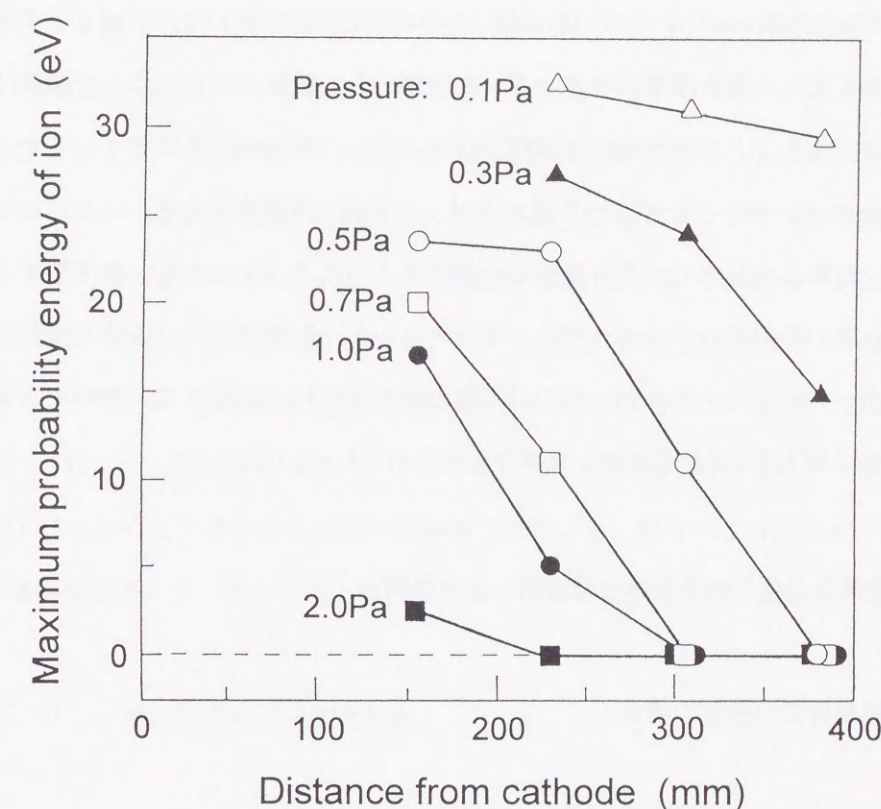


図4-7 イオンの密度が最大となるエネルギーの値

合は、陰極からの距離が230mmよりも遠くなるとイオンの最大確率のエネルギーは0eVとなる。すなわち、このような条件下ではイオンのビーム性が弱まっているとも考えられる。

プラズマ中の粒子はすべて窒素分子であると仮定し、陰極点から放出されたチタンイオンの平均自由行程を剛体球モデルに基づく衝突全断面積を用いて計算すると圧力0.1Paではおよそ数十mm、圧力2Paでは数mmのオーダーになる。このことを念頭において再び図4-7を見ると、ビーム性イオンの最大確率のエネルギーと陰極からの距離および圧力との関係は図4-7のような傾向になることが定性的には理解できる。なお、数Paの圧力はチタンイオンの平均自由行程が数mmのオーダーであり、分析器のグリッド間隔と同程度である。したがって、分析器内でのイオンの散乱が起きている可能性は十分に考えられる。すなわち、格子型イオンエネルギー分析器を用いての数Paオーダーでのイオンエネルギー計測は厳しい条件で行われたものであり、数Paオーダーでのエネルギー分布は正確とは言えない。次節では、数Paオーダーのプラズマの診断にも十分対応できるイオンエネルギー分析器について述べる。

4. 3 差動排気型イオンエネルギー分析器による計測

4. 3. 1 差動排気分析器の構成

本節では、数Paオーダーのプラズマのイオンエネルギーの計測にも対応できる差動排気型イオンエネルギー分析器について述べる。製作した差動排気型イオンエネルギー分析器のグリッド電極間隔は6～7mmであり、5Paのアークプラズマ中のイオンエネルギー分布の計測で試験した。その結果、差動排気により、分析器内のイオンの平均自由行程をグリッド間隔と同程度にすることが可能となり、イオンエネルギー分布を精度良く計測できることを示す。

通常の格子型イオンエネルギー分析器の各グリッド間隔は、イオンの平均自由行程よりも短くする必要から1mm以下が多い^{13, 14)}。グリッド間隔が狭いと、各グリッド間の絶縁設計など製作面での困難が伴う。しかしながら、差動排気により分析器内の圧力を下げることができれば、分析器内のイオンの平均自由行程を十分に長くすることができ、従ってグリッド間隔を大きく取れるため、製作上の困難さを少なくすることができる。差動排気の技術を用いた分析

器は、質量分析器¹⁵⁾などには応用されているが、アークプラズマ中のイオンのエネルギー分析器には、いまだ利用されていない。

ここでは、試作した電極間隔6～7mmの差動排気型イオンエネルギー分析器の差動排気の効果と、5Paアークプラズマ中のイオンエネルギー分布の計測結果について述べる。

図4-8に製作したイオンエネルギー分析器の構成を示す。分析器本体の大きさは、外径50mm、長さ150mmであり、先端部がエネルギー分析器になっている。入射オリフィス、グリッドおよびコレクターを取付けている。分析器本体は絶縁のため、テフロンフランジを介して、アークチャンバーに接続されている。分析器内部は、KF40フランジを介して真空排気系（ターボ分子ポンプ：55l/s、ロータリーポンプ：36l/s）に接続されている。図4-9に先端部（エネルギー分析部）の詳細を示す。入射部のオリフィス、グリッドAおよびグリッドBの中心部にはタングステンメッシュ（200mesh/inch）が張られている。コレクター（直径：23mm）の材質は銅である。これら、入射オリフィス、グリッドA、グリッドBおよびコレクター間は、セラミックス（ホトベール）とテフロンとを用いて絶縁されている。図4-10はイオンエネルギー分析器図の全構成図であり、図4-11は、分析器本体部および先端部の概観である。

4. 3. 2 イオンエネルギー測定原理

図4-12に入射オリフィス、グリッドA、Bおよびコレクターそれぞれに印加するバイアス電位の様相を示す。ただし、基準電位はアノードに取っている。通常、入射オリフィスには分析器内に入り込む電子を抑制するためにフローティング、あるいは、負の電位（ $-V_e$ ）を印加する。負の電位をかけるとイオンは加速されることになるが、プラズマポテンシャル V_p が低いときは、グリッドAを接地することにより、入射エネルギー程度まで減速させることができる。グリッドBには入射してきたイオンを反射するための正の電位 V_B が印加され、この電位障壁 V_B 以上のエネルギーを持つイオンがグリッドBを通過し、コレクター電極に到達することができる。コレクターに流入するイオン電流 I_i は、イオンのエネルギー分布関数を $f(v)$ とすると、次式で表される^{16, 17)}。

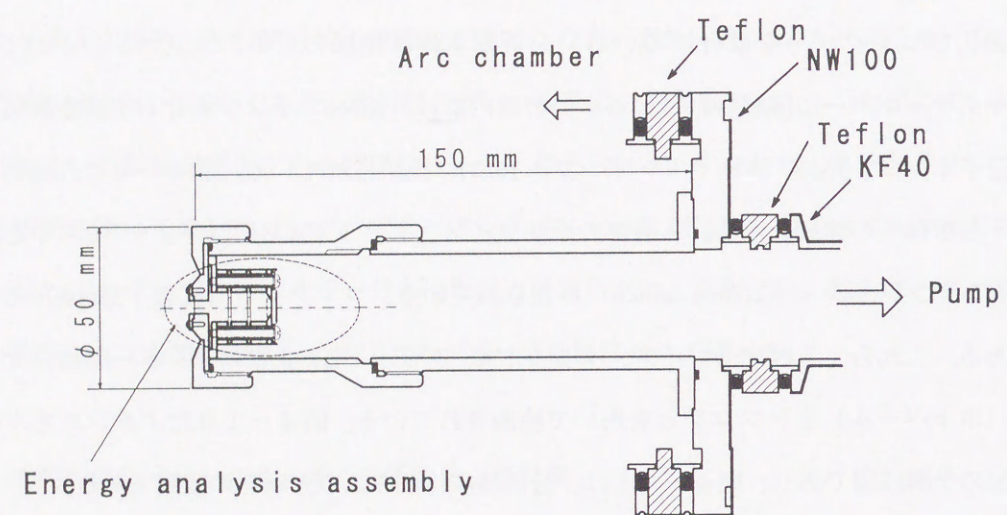


図4-8 差動排気型イオンエネルギー分析器の概形

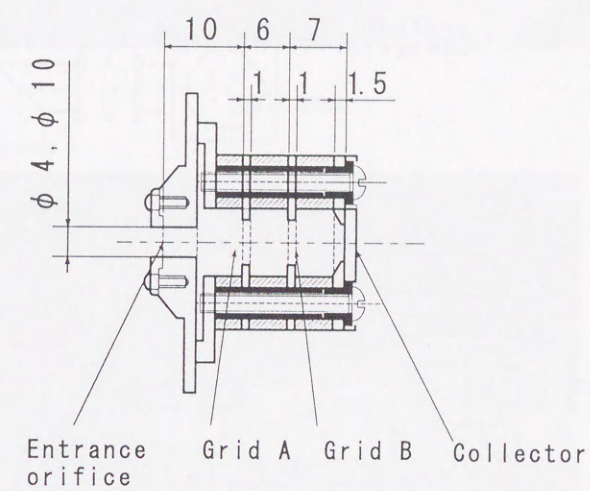


図4-9 先端部の詳細構造

(ハッチング部分：ホトベール、ペイント部分：テフロン)

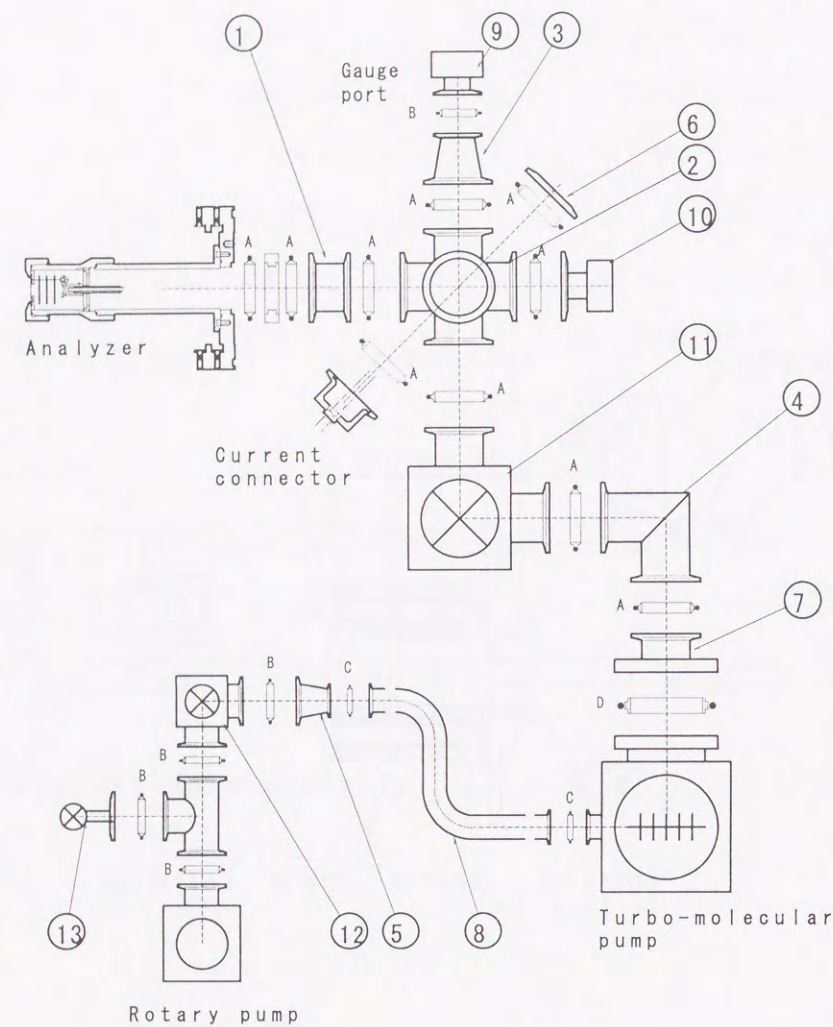
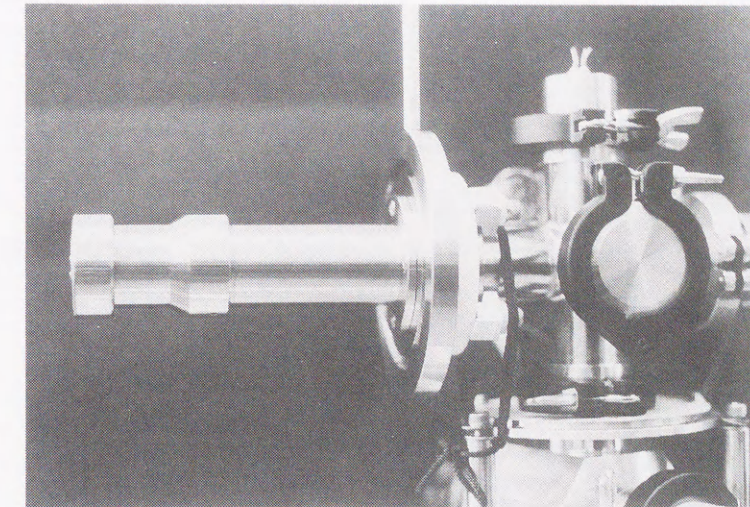
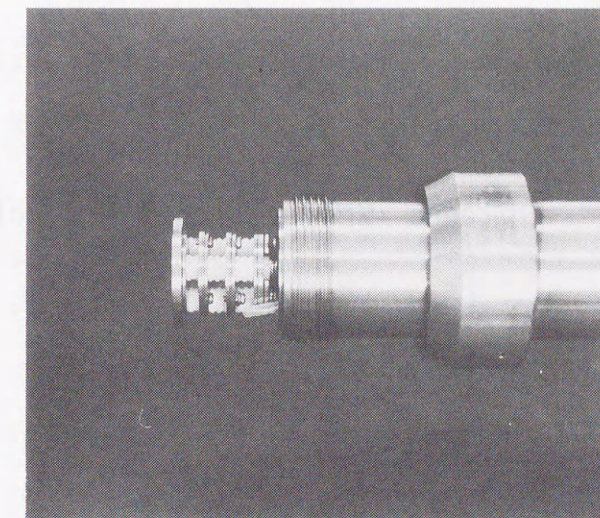


図4-10 差動排気型イオンエネルギー分析器の構成

- | | | |
|------------|----------------|---------------|
| ①：NW40ニップル | ⑧：フレキシブルチューブ | A：NW40センターリング |
| ②：6Wayクロス | ⑨：ゲージアダプター | B：NW25センターリング |
| ③：レデューサー | ⑩：水冷スエジロックフランジ | C：NW16センターリング |
| ④：90° エルボー | ⑪：L型バルブ | D：NW63センターリング |
| ⑤：レデューサー | ⑫：L型バルブ | |
| ⑥：メクラフランジ | ⑬：リークバルブ | |
| ⑦：変換フランジ | | |



(a) 本体



(b) 先端部（エネルギー分析部）

図4-11 差動排気型イオンエネルギー分析器の概観

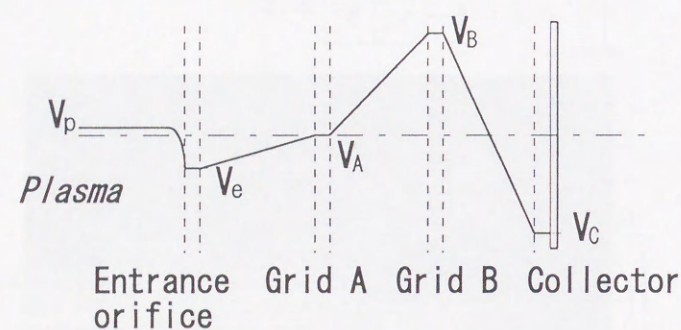


図4-12 オリフィス、グリッドおよびコレクターのバイアス電位

$$Ii(V_B) = \int_{V_B}^{\infty} f(v) dV_B \quad (4-2)$$

従って、 $f(v)$ は、次式となる。

$$f(v) = -C \cdot \frac{d}{dV_B} Ii(V_B) \quad (4-3)$$

4. 3. 3 アーク放電条件

エネルギー分析器をアークチャンバー装置に取付けたときの構成を図4-13に示す。チャンバーは直径200mm、長さ300mmの円筒形（材質はSUS304）であり、4. 2節で用いたものよりも小型である。なお、チャンバーは接地し、アーク放電の陽極とした。陰極は直径64mmのチタン（99.99%）である。この陰極とイオンエネルギー分析器の距離を160mmとした。真空チャンバー内圧力を 6×10^{-4} Paまで排気して残留ガスを除去した後、窒素ガスを6ml/minの流量で導入した。排気速度を可変して、チャンバー内の圧力を変化させた。全圧はBaratoron 122(MKS)で計測した。アーク放電は、補助電極により接触点弧法で点弧した。アーク電流は50A一定とした。なお、エネルギー分析器をアークチャンバーに組み込んだ写真を図4-14に示す。

4. 3. 4 エネルギー分析器の特性

4. 3. 4 (a) 入射オリフィスのバイアス電位の決定

イオンエネルギー分析器の入射オリフィスの役割は、アークプラズマと差動排気系との排気コンダクタンスを小さくするためと、分析器内に流入する電子を抑制するためにある。このオ

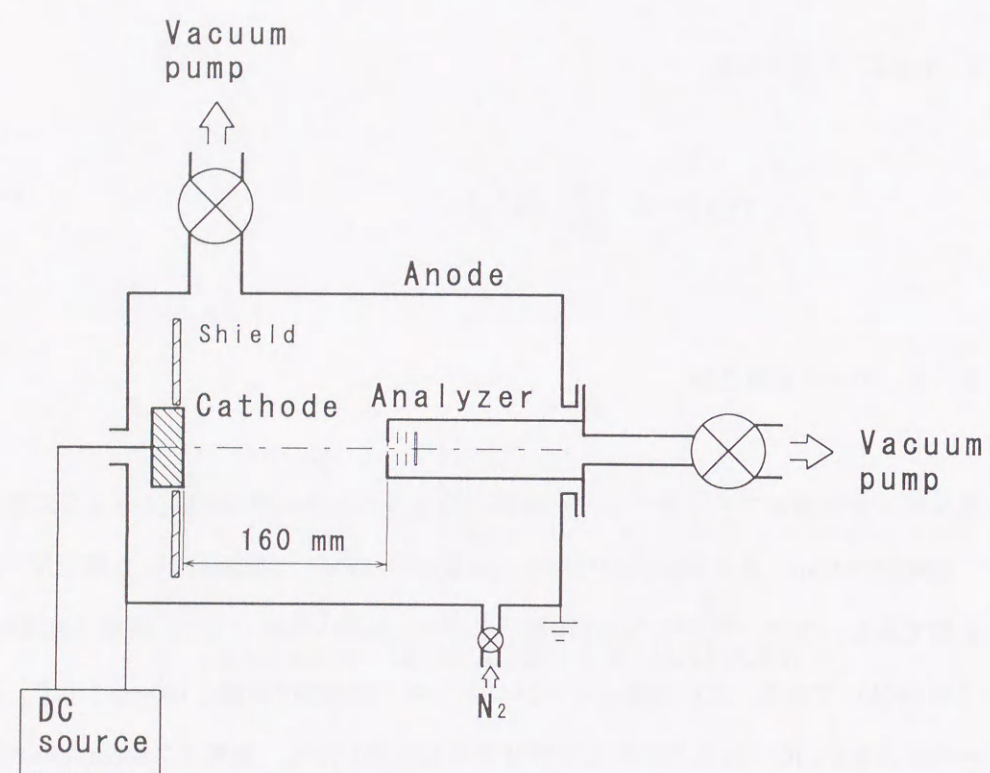
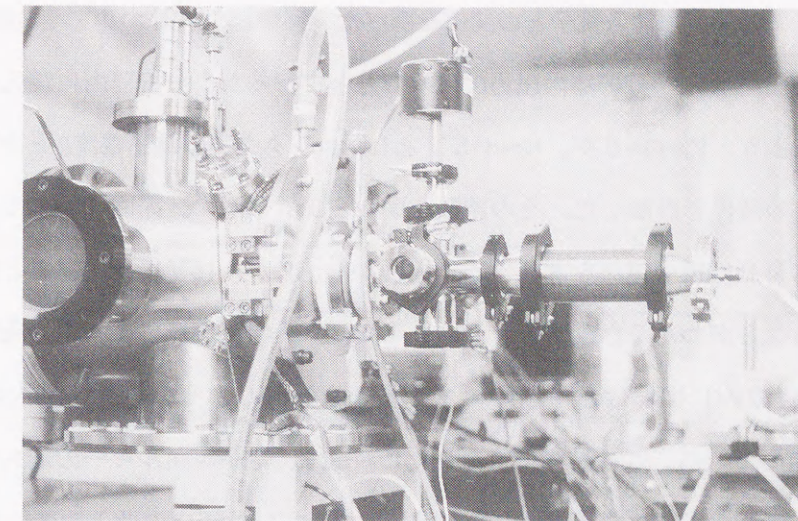
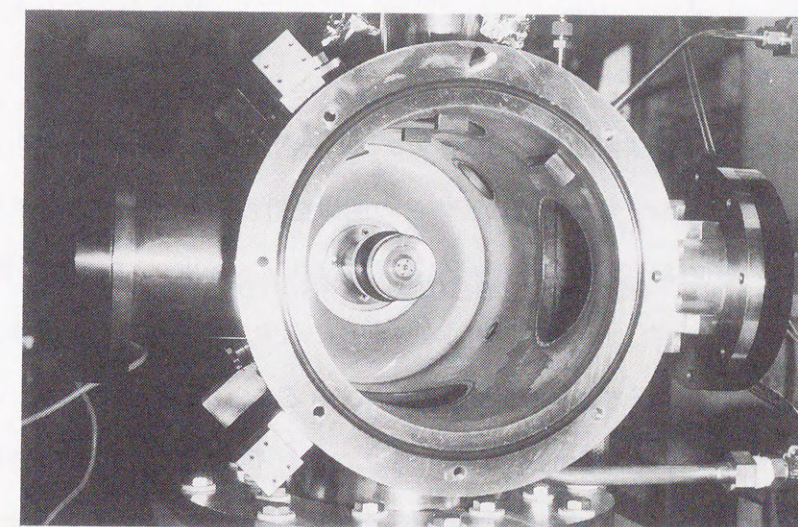


図4-13 真空アーク装置および差動排気型イオン分析器



(a) 全体図



(b) チャンバー内部

図4-14 分析器のチャンバーへの組み込み

リフィスのバイアス電位と流入電子との関係を調べた。実験は、入射オリフィス直径10mm、放電チャンバー内圧力2Pa、分析器内圧力0.27Paのもとで行った。分析器内に流入する電子をすべて捕獲できるよう、 $V_A=V_B=0$ V、 $V_C=+5$ Vとし、コレクターの電子電流 I_c とオリフィスのバイアス電位 V_e との関係を計測した。その結果を図4-15に示す。同図において、コレクター電流のマイナス符号は電子電流を意味する。同図から、 V_e が-16V以下になると電子電流は零に飽和していることがわかる。前章3.5.2項でプローブ計測等により同一条件下のアークプラズマ(50A、2Pa)における電子のエネルギーを計測し、その結果、最大エネルギーは18eV程度と推定している。この計測で得られた V_e の値は、電子エネルギーの最大値とほぼ一致する値である。また、アークプラズマの最大電子エネルギーは圧力の低下に伴い増大し0.5Paでは20eV程度と見積られている(3.5.2項参照)。これらの事実を踏まえて、以下の実験ではすべて $V_e=-25$ V一定とすることにした。

4.3.4 (b) 差動排気の効果

本分析器の差動排気の効果を知るために、チャンバー内圧力をパラメータにとって、コレクターに流入するイオン電流と分析器内の圧力との関係を計測した。その際、オリフィス直径4mm、オリフィスの電位は-25V、グリッドAの電位は0V、グリッドBの電位は-70V、コレクターの電位は-90Vとした。その結果を図4-16に示す。同図から、差動排気により分析器内の圧力はチャンバー内圧力よりも1桁程度低くできることがわかる。また、分析器内の圧力の低下に伴ってイオン電流は増加し、0.4Pa以下になるとイオン電流は飽和する傾向を呈している。この窒素ガス雰囲気の中真空チタン陰極アークプラズマに含まれるイオンは Ti^+ 、 Ti^{++} 、 N_2^+ イオンであるが、チャンバー内の圧力が0.1Pa以上の領域では Ti^+ イオンが大多数を占めることがわかっている(第3章3.4節参照)。ここで、イオンは Ti^+ とし、標的粒子が N_2 であるとして、 Ti^+ の平均自由行程を古典力学的に計算してみると、0.4Paでは7mm程度となる(図4-17に平均自由行程と圧力の関係を示す)。一方、本分析器のグリッドBとコレクター間の距離は7mmである。従って、0.4Pa以下の圧力では、グリッドBを通過したイオンは無衝突でコレクターに到達できるが、0.4Pa以上の圧力では、そのイオンは分析器内の N_2 と衝突し、コレクター

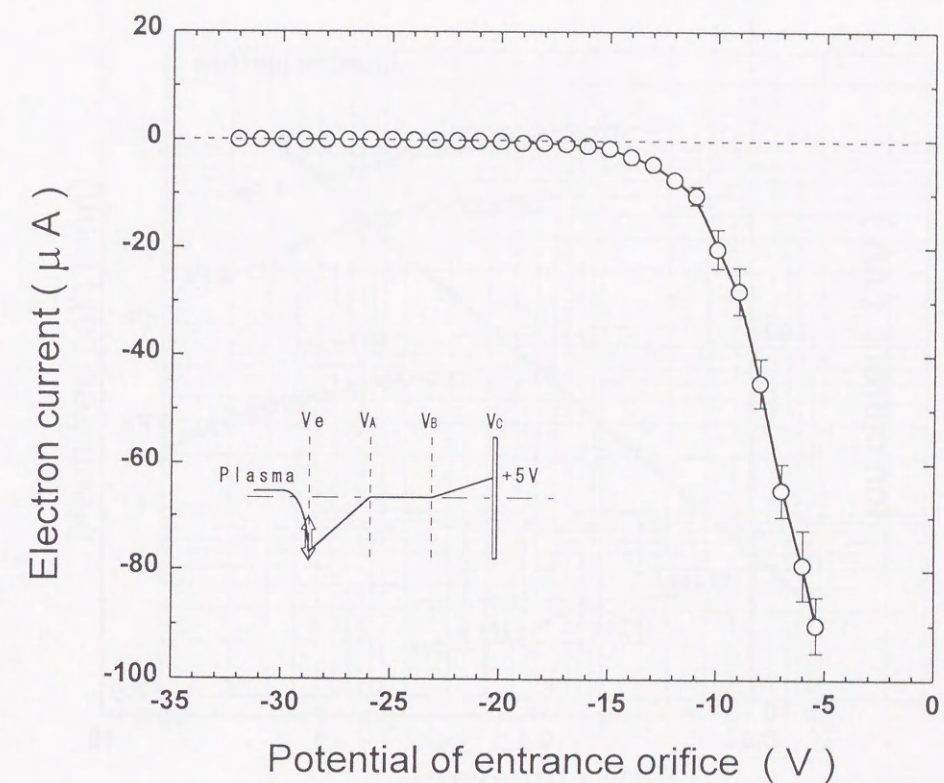


図 4-15 コレクターに流入する電子電流と入射オリフィスのバイアス電位との関係

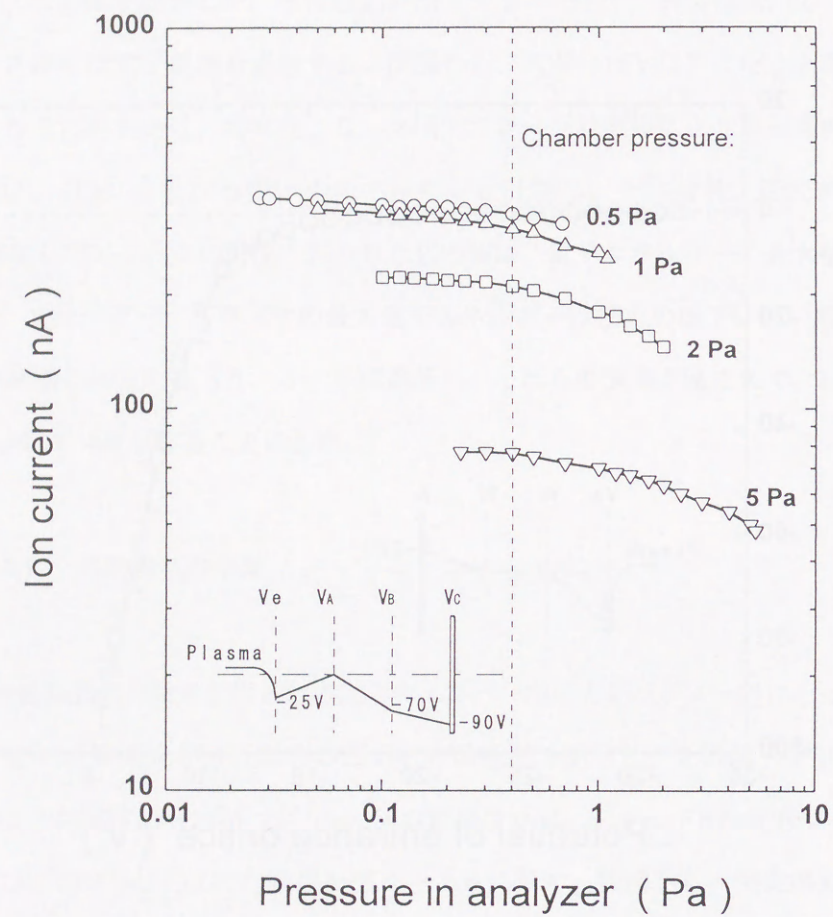


図4-16 差動排気したエネルギー分析器によって計測されたイオン電流と分析器内圧力との関係

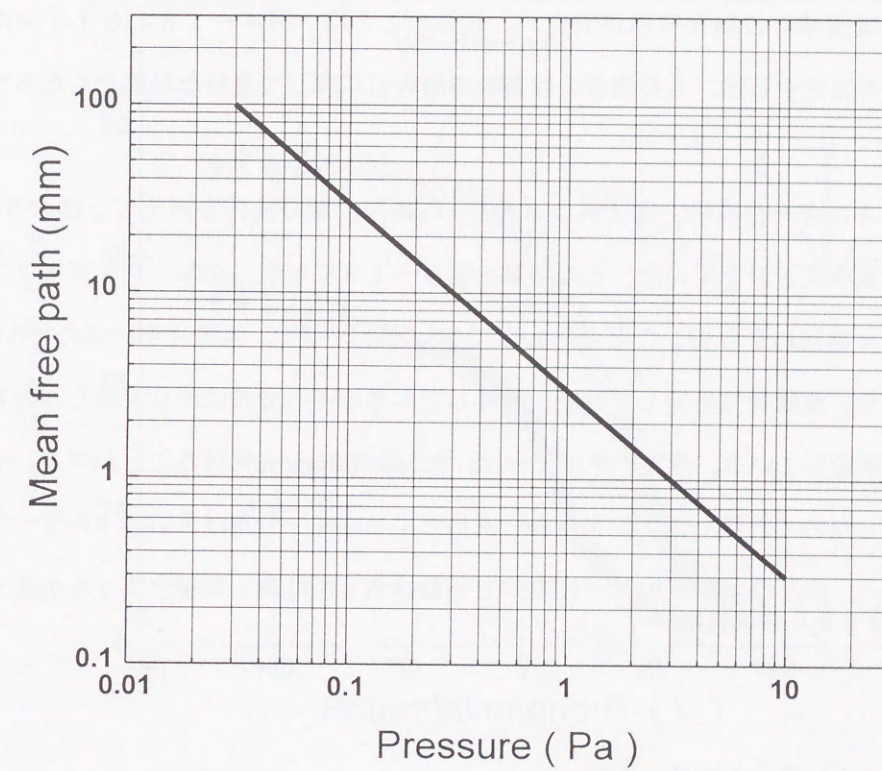


図4-17 Ti^+ の平均自由行程と圧力との関係
(N_2 分子を標的粒子として計算した)

に到達しにくくなる。

図4-18は分析器の内部を差動排気した場合と差動排気しない場合のイオン電流とグリッドBの電位との関係を示す。その際のアークプラズマの圧力は5Pa、差動排気したときの分析器内の圧力は0.17Paであった。なお、オリフィスの内径は4mm、 $V_e = -25V$ 、 $V_A = 0V$ 、 $V_C = -30V$ とした。差動排気した場合は、差動排気しない場合と比較して、1) イオン電流が大きい、2) イオン飽和電流領域での飽和特性が明白。これらのことは、図4-18からイオンのエネルギー分布関数を算定する際、分布関数の収束性や最大値に関して良好な結果をもたらすものと思われる。

イオンのエネルギー分布は、図4-18の $I_i - V_B$ 特性に微分操作を施すことにより得られる。微分の際には多項式近似を用いた。その結果を図4-19に示す。なお、シングルプローブを用いてプラズマ電位 V_p を計測したところ0.9Vであった。従って、エネルギーは $V_B - 0.9V$ とした。図4-19より、差動排気を施して計測、計算したエネルギー分布に着目すると、分布の両端とも良く零に漸近している。最大エネルギーは、おおよそ80eVと見積ることができる。それに対し、差動排気しないで計測したデータから求めたエネルギー分布は負のエネルギー方向では零に漸近しない。また最大エネルギーも70eVと差動排気して計測した場合よりも小さく見積られてしまう。

4. 3. 5 イオンのエネルギー分布

4. 3. 5 (a) エネルギー分布の概略

図4-20に圧力0.5、2および5Paのもとで測定された $I_i - V_B$ 特性を示す。同図に微分操作を施すことにより得られたイオンエネルギー分布特性を図4-21に示す。0.5、2および5Paの場合、ピーク位置を呈するエネルギーはそれぞれ38.6、33.1および33.0eVであり、圧力の増加とともに、ピーク位置は低エネルギー側にシフトすることが示される。最大イオンエネルギーと分布のピーク位置および全粒子数は、圧力の増加とともに、それらの値は減少している。以上の結果は、次のことを意味している。1) 圧力が高いほど陰極点から放出されたチタンイオンが

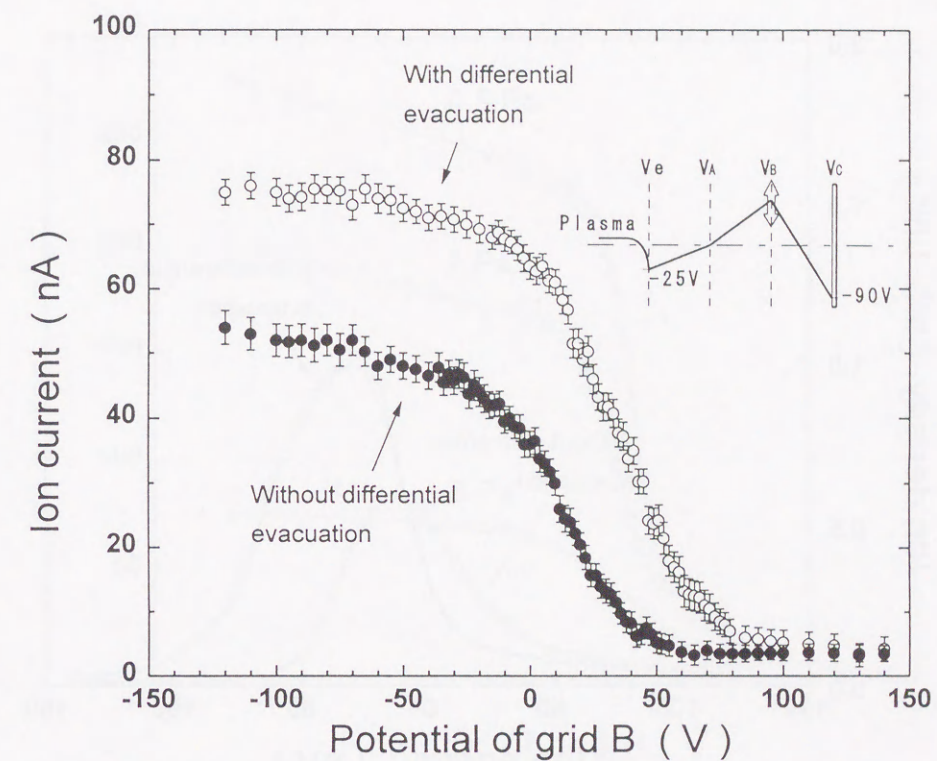


図4-18 差動排気した場合および作動排気しない場合の
イオン電流とグリッドBの電位との関係
(アーク電流: 50A、チャンバー内圧力: 5Pa)

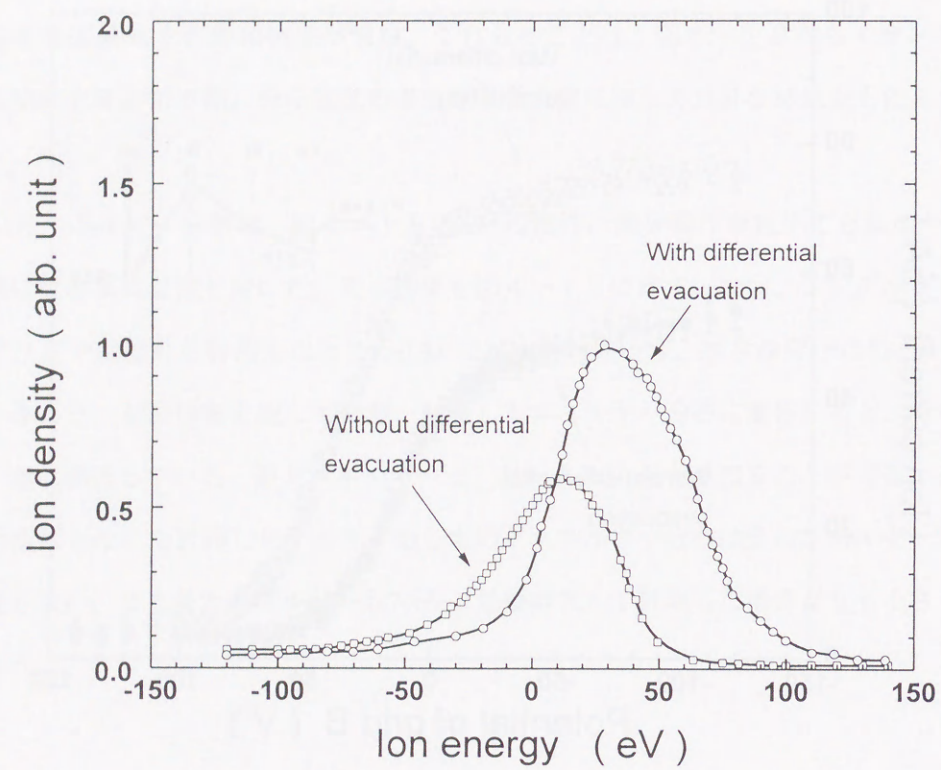


図4-19 イオンのエネルギー分布の差動排気による効果
(アーク電流：50A、圧力：5Pa)

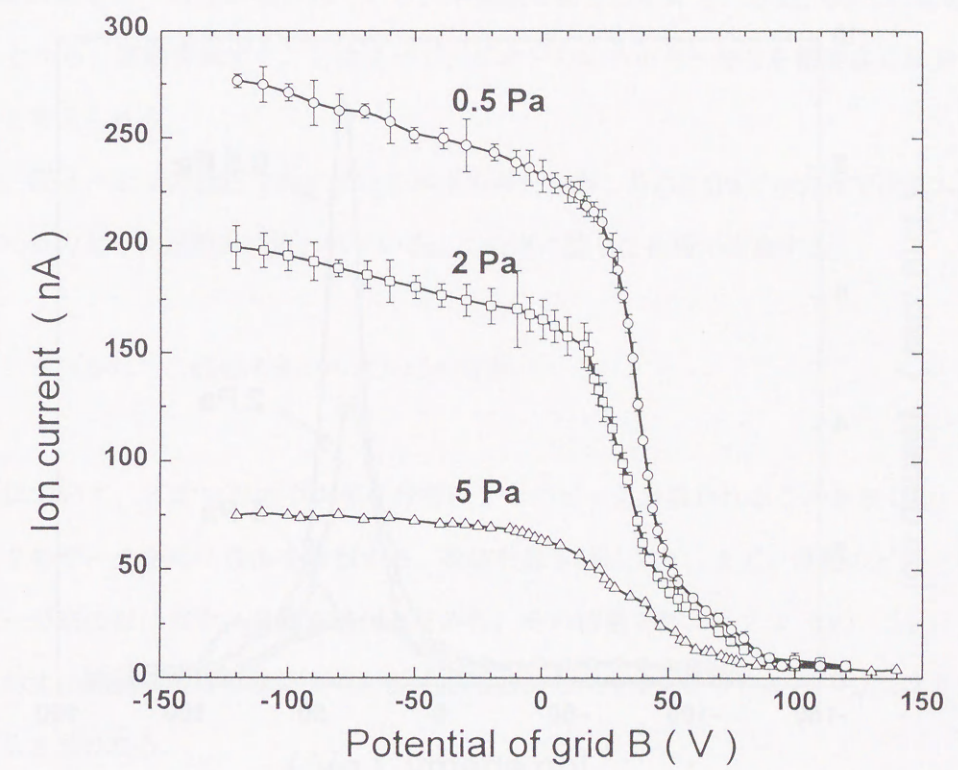


図4-20 イオン電流とグリッドBのバイアス電位との関係

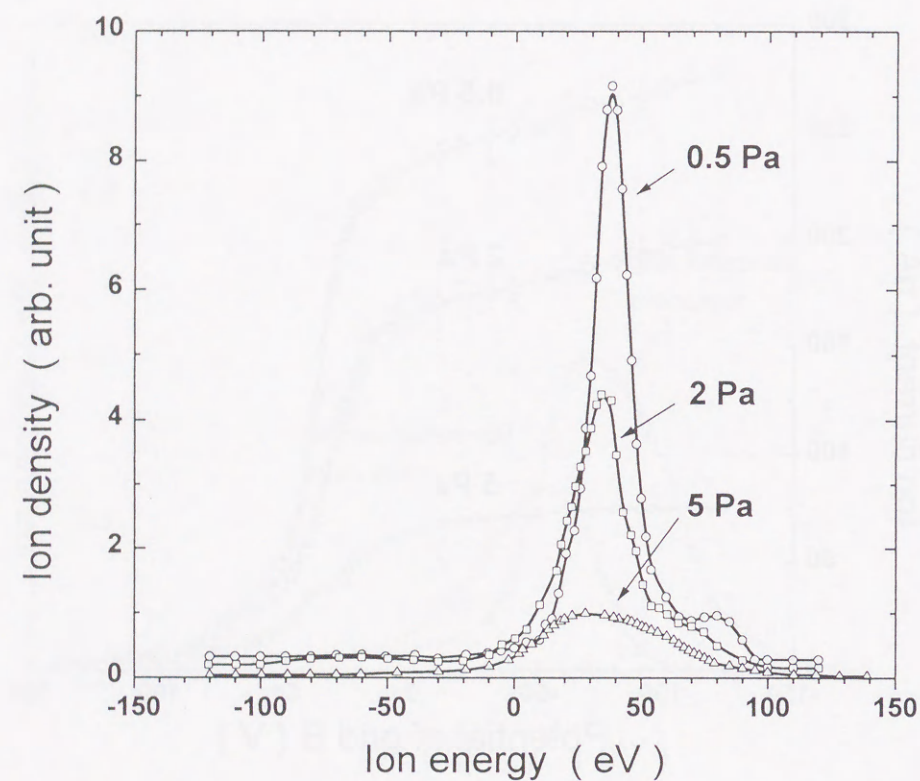


図4-21 イオンのエネルギー分布

途中で他の粒子と衝突し次第に速度を失う、2) 圧力の増加とともに計測点に到達するイオンは減少する。なお、本実験では、陰極の面に対する垂直方向のエネルギー分布を計測しているため、0eVでのエネルギー分布は零に漸近すると物理的には考えやすい。4. 2. 2 (c) 項の図4-6 (a) (b) に示した差動排気していない分析器で計測したとき、圧力が数Paの場合に0eVで最大値を持つ特性が現われている。本実験の場合は0.5、2、5Paともに0に漸近している。このことから、差動排気することによって、イオンのエネルギー分布を精度良く計測できているものと考えられる。

なお、図4-21の低圧でのイオンのエネルギー分布、特に0.5Paでの分布では高エネルギー側に二つ目のピークが明確に現われている。この点に関して次項で考察する。

4. 3. 5 (b) 二成分イオンエネルギー分布

前項において、イオンのエネルギー分布に2つのピークが現われることを示した。本項では、この第2のピークを持つ理由を考察する。数値計算手法により、まず、最初のピークを含むエネルギー分布の形にガウス分布を適用してみた。その結果を図4-22 (a) (b) (c) の実線で示す。実測値と近似式は良く一致することから、イオンのエネルギー分布はガウス分布形であると思われる。

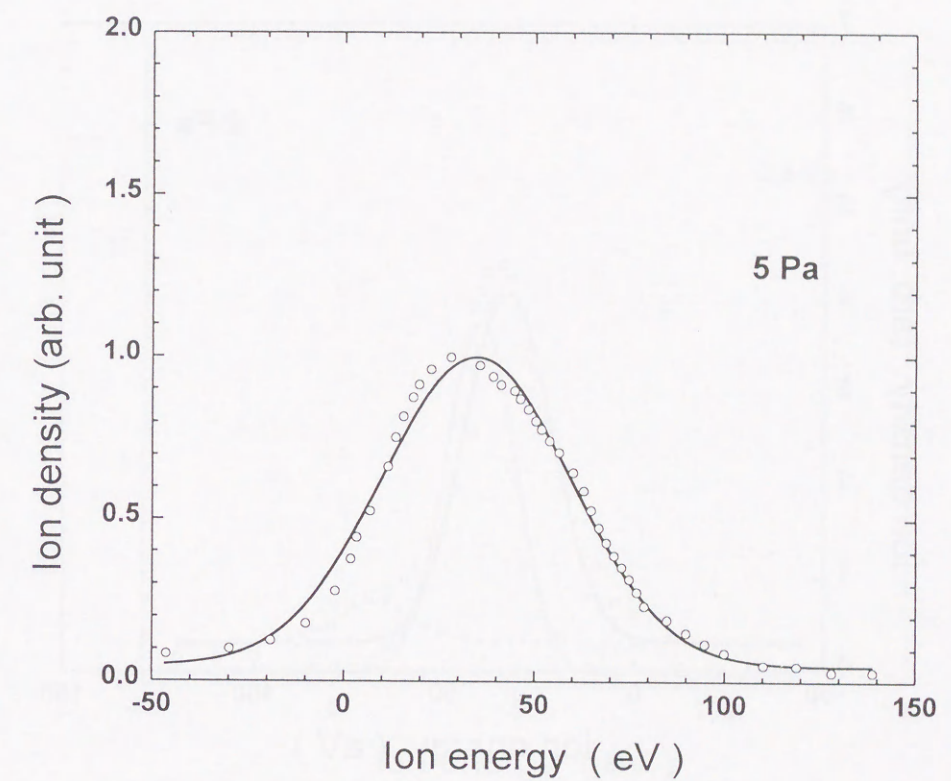
次に、2つのピークを持つエネルギー分布の場合に対して、合成したものが、実測エネルギー分布 (○印) に一致するように波形分離を試みた。ここで、第1、2のピークともにガウス分布で近似している。その結果は同図中、破線で示した。これらの解析結果を表4-1にまとめる。同表には、各圧力におけるそれぞれのピーク位置でのエネルギー (eV)、半値幅: FWHM (eV) および面積比 (イオン密度比: %) を示している。ピークを示すエネルギーは圧力の低下とともに大きくなっていることが示される。半値幅は、圧力の低下とともに狭くなっている。これらのことから、イオンのエネルギー分布は、圧力の低下とともに、指向性が強く、そのイオンの速度も速くなっていくと言える。すなわち、圧力の低下とともに、ビーム性が強くなっていくものと思われる。第4. 2. 3項でピーク位置からビーム性の存在を示唆した。本項で示したこの結果 (半値幅、ピーク位置) は、ビーム性の存在を明確に示していると言え

よう。

次に第2のピーク (2nd peak) の要因を考察してみる。この要因として次の二つが考えられる。
 1)電子エネルギー分布が二温度分布であったように、イオンは Ti^+ でそのエネルギー分布が二成分、2) Ti^+ と Ti^{++} の二成分イオン分布、が考えられる。このデータのみから断言することはできなが、2)が2nd peakをもつ理由であると考えている。すなわち、3. 4節で示したように、本プラズマの条件下で多数を占めるイオンは Ti^+ であるが、強度は弱いものの Ti^{++} イオンからのスペクトルが観測されていることから、少数の Ti^{++} が存在することは確かである。 Ti^{++} のように2価のイオンの場合は(4-1)式の価数Zは2なので、実際のエネルギー分布は計測値の半分となる。また、表4. 1から、圧力2、5Paともに、2nd peak positionのエネルギーは1st peak positionの2倍の値をとり、半値幅は、ほぼ等しい。また、イオン密度比はおおよそ9:1である。なお、5Paと圧力が高くなると、2nd peakは消失する。以上のことから、2nd peakは、1st peakを形成している Ti^+ と同じエネルギー分布を持つ Ti^{++} によって形成されていると考えられる。

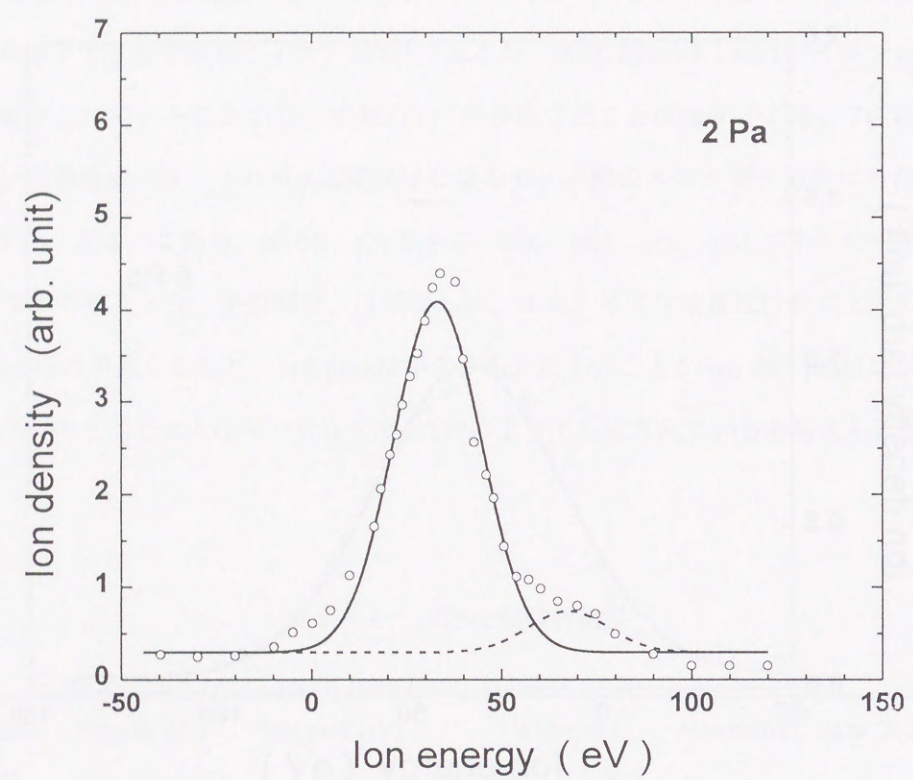
表 4-1 波形分離解析結果

Pressure (Pa)	1st peak (eV)	2nd peak (eV)	FWHM(eV)		Area ratio of 1st to 2nd (%)
			1st	2nd	
5	33.0	—	58.6	—	—
2	33.1	67.5	26.8	24.7	90.2 : 9.8
0.5	38.6	78.2	21.6	21.0	91.9 : 8.1

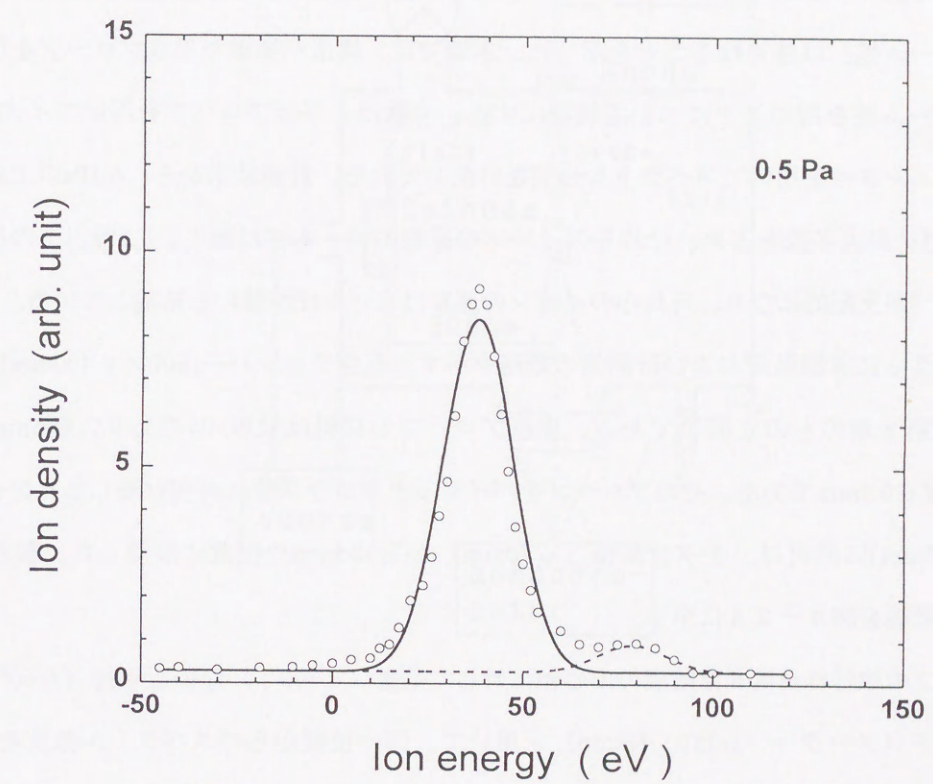


(a) 5Pa

図 4-2 2 イオンのエネルギー分布の波形分離の結果



(b) 2Pa



(c) 0.5Pa

4. 4 平板プローブを用いたイオンの診断

4. 4. 1 平板プローブの構造と実験方法

前節までに、チタンイオンのエネルギー分布を示し、圧力の低下とともに、エネルギーの指向性（ビーム性）は強くなることを示した。本節では、構造が簡単な平板プローブを用いてイオンがビーム性を持つことについて明確にする。実験は、平板プローブを用いてイオン電流を、モノクロメーターを用いてスペクトル強度を計測している。計測結果から、0.1Pa以上の圧力領域では、 Ti^{+} が大多数を占め、それらのイオンの運動のビーム性は弱く、0.1Pa以下の圧力領域では、 Ti^{++} が支配的になり、それらのイオンの運動はビーム性が強いと結論している。

図4-23に実験装置および計測系の概略を示す。真空チャンバー(600×φ400mm)は第2章および第3章のものと同じである。平板プローブの材料はSUS304であり、幅5mm、長さ10mm、厚さ0.3mmである。そのプローブをパイレックスガラス管に真空封着したタングステン線(φ0.2mm)に取付け、チタン陰極(φ70mm)から305mmの位置に設置した。製作したプローブの概観を図4-24に示す。

プローブの取付け角度 θ は陰極の中心軸に対して垂直($\theta=90^{\circ}$)ないし平行($\theta=0^{\circ}$)とした。モノクロメーター(G250 Nikon)を用いて、同一位置からのスペクトル強度を計測した。なお、窒素ガス流量を10ml/min一定とし、排気速度を変えることで、チャンバー内圧力を 10^{-2} から30Paの範囲に調節した。電流は50A一定とした。

4. 4. 2 プローブ測定結果

アノードの電位を基準にして測定した平板プローブのプローブ電流 I_p -電圧 V_p 特性を図4-25に示す。同図には平板プローブの面の向きを中心軸に対して垂直にした結果と平行にしたときの結果とが同時に示されている。両方向の結果はともにプローブ電位の低下に伴いプローブ電流は増加し、プローブ電位が-10V以下になるとプローブ電流は飽和している。すなわち、プローブ電位が-10V以下の領域はイオン飽和領域とみなすことができる。1.33Paの場合、

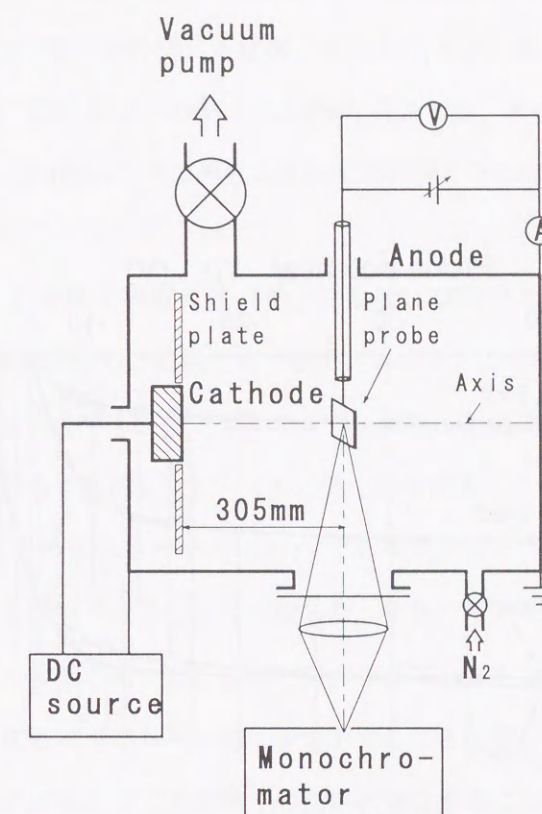


図4-23 真空アーク装置および平板プローブの位置
(平板プローブの向きは陰極表面に対する垂直軸を基準としている)

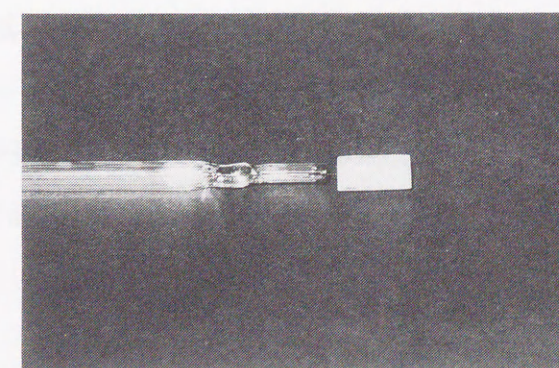


図4-24 平板プローブの概観

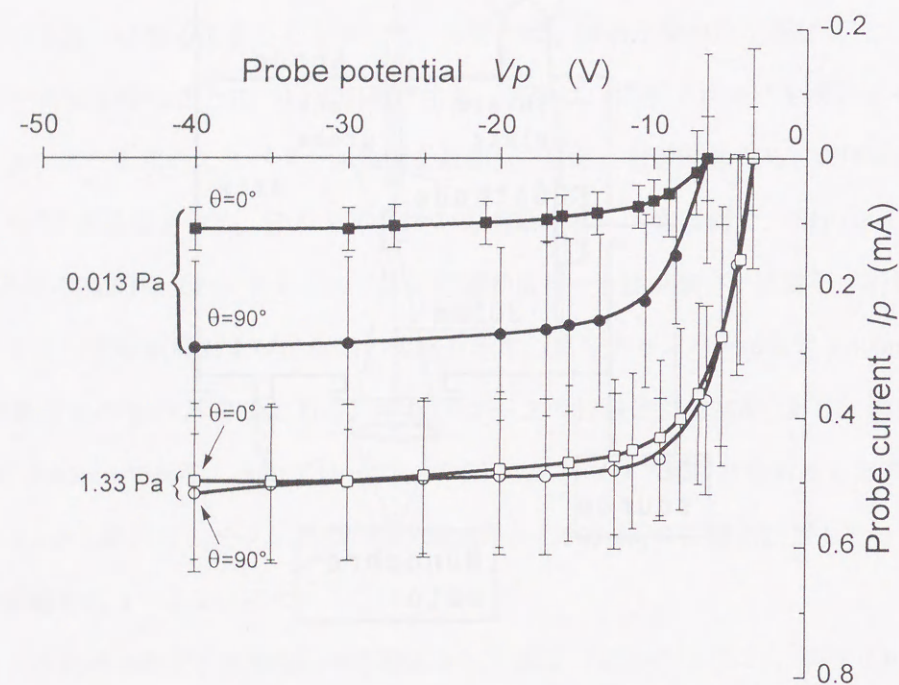


図4-25 プローブの電流-バイアス電位特性

$\theta = 0^\circ$: プローブ面は陰極の中心軸に対して平行

$\theta = 90^\circ$: プローブ面は陰極の中心軸に対して垂直

$\theta = 90^\circ$ の I_p - V_p 特性は $\theta = 0^\circ$ のそれとほぼ等しいが、0.013Paの場合、 $\theta = 90^\circ$ のときのイオン飽和電流は $\theta = 0^\circ$ のその3倍ほど大きい。次に、種々の圧力に対してイオン飽和電流（ここでは $V_p = -30$ Vのときの I_p の値）を計測した結果、すなわちイオン飽和電流-圧力特性（ I_i - P 特性）を図4-26に示す。同図より、0.4Paから30Paの範囲では、 $\theta = 90^\circ$ の I_p - P 特性は $\theta = 0^\circ$ のそれと一致しているが、0.4Pa以下では両者の差は圧力が低くなるほど大きくなっている。この実験結果を考察してみる。

Martinら¹⁸⁾は、我々と同様な放電条件（チタン陰極、窒素ガス、圧力： $2 \times 10^{-3} \sim 0.1$ Pa、アーク電流：90A）のもとで実験し、陰極近傍ではチタンイオンのエネルギーは140eVに達すると報告している。本研究においても、格子型エネルギー分析器を陰極から305mmの位置に設置し、イオンのエネルギー分布を計測した¹⁹⁾（4.2.3項参照）。その結果、0.1Paのときの最大エネルギーは60eV、2Paのときのそれは40eVであった。また、0.1Pa以下の圧力領域では、ランダム性からビーム性を帯びてくることを示唆した。また、4.3.5項では、差動排気を施したイオンエネルギー分析器を用いて計測し、圧力の低下とともにエネルギー分布の半値幅は狭くなり、ピークの位置も高エネルギー側にシフトすることを示した（ただし、測定距離は160mm）。これらの文献の結果および本実験での測定結果を参考にして、図4-26の結果を次のように解釈する。測定点305mmの距離において、0.4Pa以上ではイオンの運動はビーム性が弱いので、 $\theta = 90^\circ$ と $\theta = 0^\circ$ とで計測されたイオン電流の値は等しい。0.4Pa以下の領域では、圧力の減少に伴い、陰極からのチタンイオンが途中で N_2 系粒子と衝突することなしに計測箇所まで飛来するようになる。すなわち、イオンの運動は軸方向のビーム性が強くなる。このビーム性イオンのエネルギーおよび密度は、圧力の減少とともに増大する。一方、ビームの進行方向と直角に置かれた平板プローブ（ $\theta = 90^\circ$ ）はビーム性イオンを捕獲できるが平行に置かれた平板プローブ（ $\theta = 0^\circ$ ）はビーム性イオンを捕獲しにくい。圧力が低くなる、すなわち、ビーム性イオンのエネルギーが高くなるに従って、ますます捕獲しにくくなると考えることができる。

4.4.3 Ti^+ と Ti^{++} からのスペクトル強度との比較

次に、平板プローブに流入するイオン電流が、どの種のイオンであるかを同定するため、プ

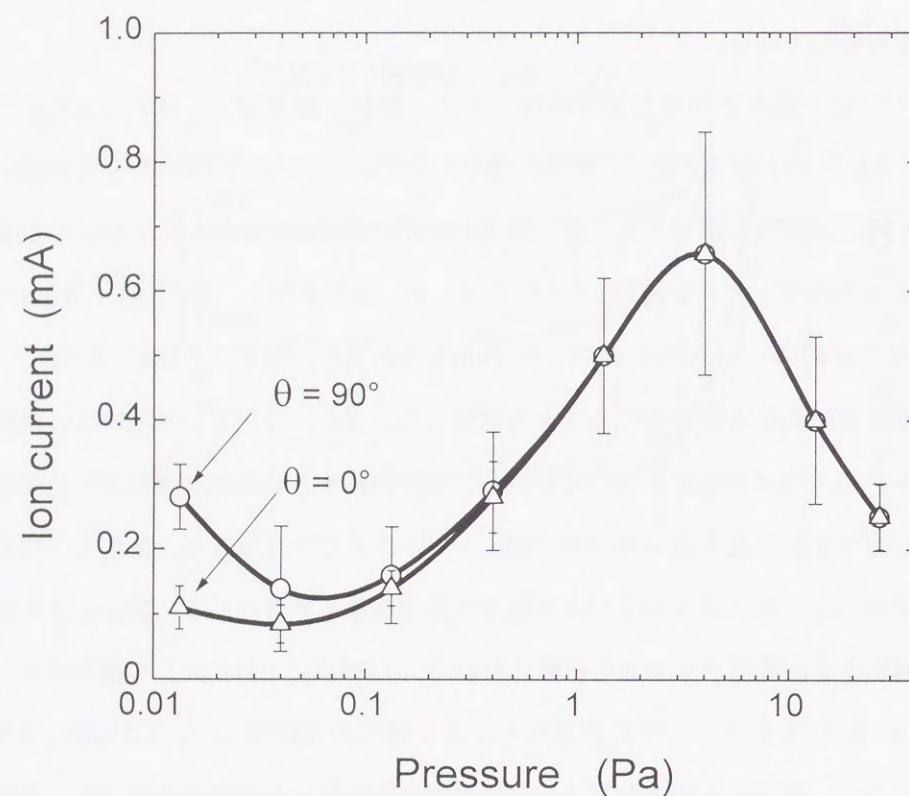


図4-26 プローブの面の向きを変えて測定したプローブに流れる
イオン電流の圧力依存特性

(プローブバイアス電位 V_p : -30V)

ローブと同一箇所におけるイオンからのスペクトル強度を測定した。このプラズマには、チタン陰極から放出されるイオンとして Ti^{++} 、 Ti^+ が含まれていることがわかっている²⁾ (第2章参照)。そこで、 Ti^{++} からのスペクトル (251.60nm) および Ti^+ からのスペクトル (368.52nm) のスペクトル強度-圧力特性 (I_s - P) 特性をそれぞれ測定した。その結果を図4-27に示す。図4-27と図4-26とを比較してみると、0.1Pa以上の圧力範囲では、 I_i - P 特性と Ti^+ の I_s - P 特性とはよく似ている。従って、この圧力範囲で計測されたイオン電流のイオン種は Ti^+ と見なせよう (Ti^+ スペクトル強度特性とイオン電流特性を図4-28に同時に示す)。このことは、0.1Pa以上の圧力領域では Ti^+ がプラズマ中のイオンの大多数を占めるという結果⁶⁾ (3.4節参照) と一致するものである。図4-28を圧力を減じる方向に見てみると、0.1Pa以下の領域で、 Ti^+ のスペクトル強度の増加に比較して、イオン電流の増加が著しい。他方、図4-27から0.1Pa以下の圧力領域では、圧力の減少とともに Ti^{++} のスペクトル強度が増加していることを示した。これらのことから考えて、0.1Pa以下の圧力でプローブに捕獲されているイオン種は Ti^{++} であると考えることができる。

Lunevら⁹⁾ は、 6.7×10^{-4} Pa, 100A、のチタン陰極真空アークプラズマにおいて、陰極からの距離が500mmの位置の Ti^{+++} 、 Ti^{++} 、 Ti^+ の割合は6%、67%、27%であると報告している。また、Brownら²⁰⁾ は 6.7×10^{-5} Pa, 100Aのチタン陰極真空アークプラズマにおいて、陰極からの距離が600mmの位置の Ti^{+++} 、 Ti^{++} 、 Ti^+ の割合は14%、75%、11%であると報告している。以上の考察から、0.1Pa以下の圧力域では、大多数を占めるイオンは、 Ti^{++} であると考ええる。

以上のことをまとめると、0.1Pa以上の圧力範囲ではビーム性が弱い Ti^+ が大多数を占め、0.1Pa以下の圧力範囲では、ビーム性の強い Ti^{++} イオンが支配的になると結論できる。

窒素ガスを導入したチタン陰極真空アーク放電においては、陰極から2価のイオンとして放出されたチタンイオンは、プラズマ中で電子と再結合することによって、 Ti^+ や Ti に変換され、この電子との再結合は圧力の上昇とともに促進され则认为している²⁾ (詳細は第5章で考察する)。今回の実験結果は、これらイオンの生成過程および運動方向について示唆するものである。すなわち、陰極から方向性をもって放出された Ti^{++} は、0.1Pa以下の圧力域では、その初期速度と方向性を保ったままプラズマ中を運動する。一方、0.1Pa以上の圧力域では、 Ti^{++} はプラズマ中の粒子と衝突することで、その速度と方向性を弱め、 Ti^{++} が消失し、ビーム性の弱い Ti^+

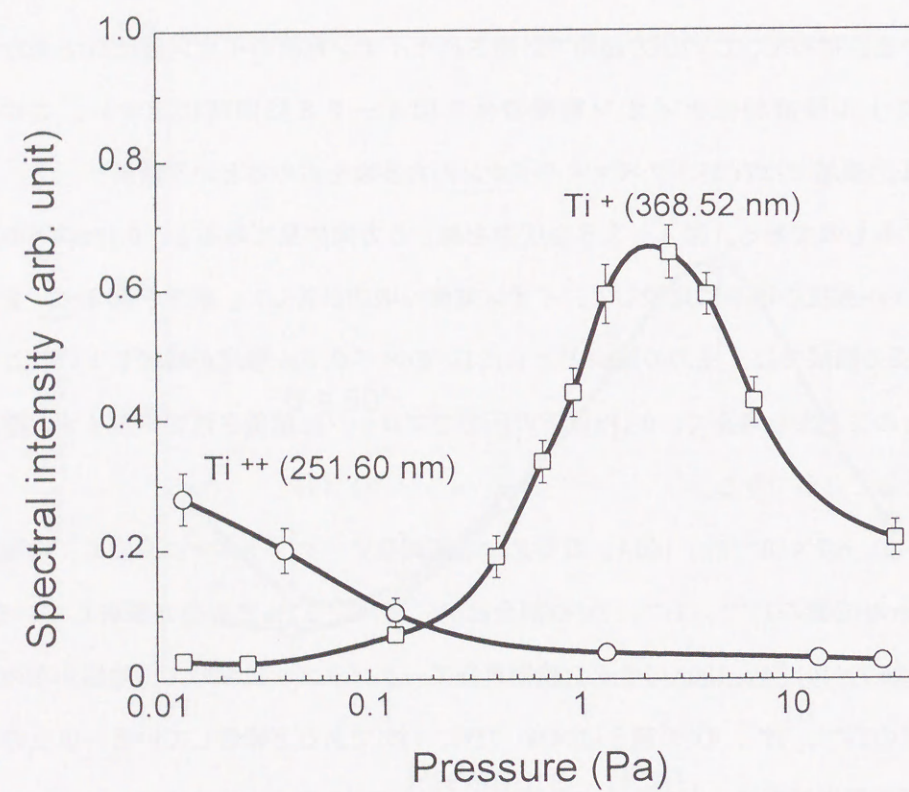


図4-27 Ti⁺⁺およびTi⁺から放射されるスペクトルの強度—圧力特性

(Ti⁺⁺およびTi⁺からのスペクトル強度特性の 4×10^{-4} PaにおけるTi⁺⁺とTi⁺スペクトル強度の比をBrown²⁰⁾の測定結果をもとに75:11にして相対的に示した)

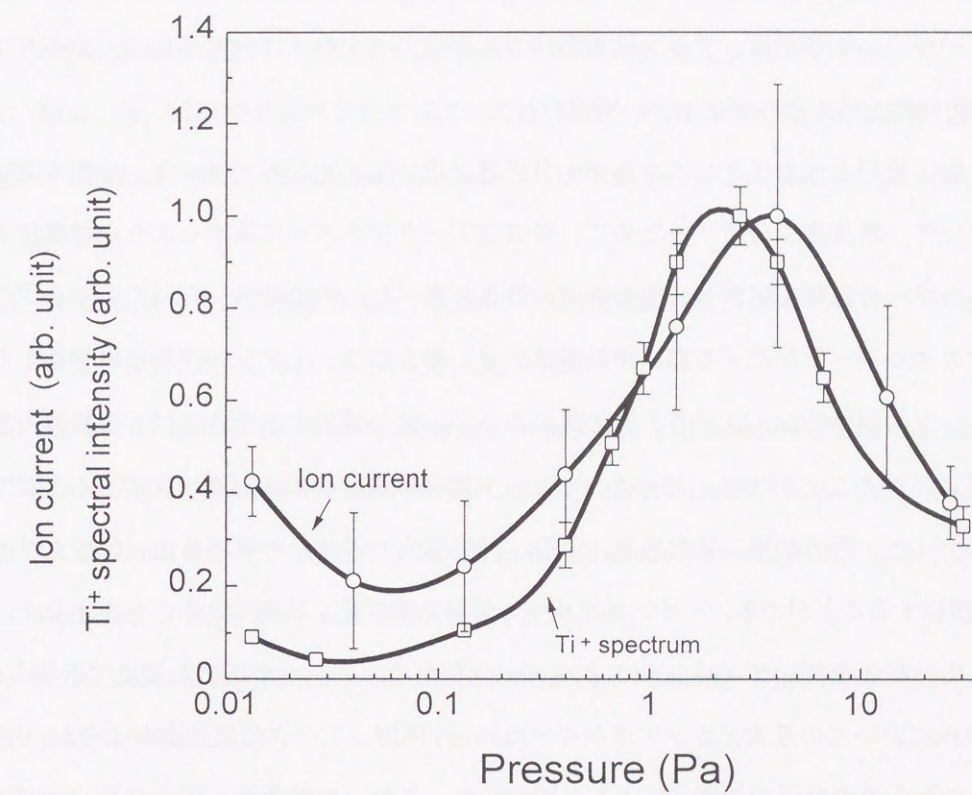


図4-28 イオン電流およびTi⁺スペクトル強度の圧力依存性

が生成される。

4. 5 むすび

中真空領域のアークプラズマにおけるイオンとその運動状態との関係に言及した研究はほとんどなされていない。本章では、チタン陰極室素ガス真空アークのイオンエネルギー分布およびその運動の方向性を圧力との関連において検討した。

最初に、一般に使用されるイオンエネルギー分析器を用いてイオンのエネルギー分布の測定を試みた。続いて、精度良く分析するために、中真空アークプラズマに適するような差動排気型イオンエネルギー分析器を試作し、差動排気の効果を調べた。その結果、5 Paのアークプラズマのイオンエネルギーを計測する際、差動排気しない場合には、イオンの平均自由行程から計算してグリッド間隔は0.5mm以下とする必要があるが、差動排気する場合には、分析器内圧力を0.2Pa以下に下げることができ、従って、グリッド間隔は数ミリのオーダーにすることができることがわかった。その結果、差動排気により、分析器内のイオンの平均自由行程をグリッド間隔と同程度にすることができ、イオンエネルギー分布を精度良く計測できることを示した。

この試作した分析器を用いてイオンのエネルギー分布をチャンバー内圧力を変えて計測した。その結果、0.5Paにおける最大イオンエネルギーは100eV程度、ピーク位置はおおよそ40eV程度であった。これらの値は圧力の増加とともに減少した。これらの結果は、圧力が高いほど陰極点から放出されたチタンイオンが途中で他の粒子と衝突し、次第に速度を失い、圧力の増加とともに計測点に到達するイオンは減少するためと考えられた。また、プラズマ中のイオンの90%程度は Ti^+ であるが、0.5Pa程度の圧力域では Ti^{++} の成分も観測されることを示した。さらに、圧力の減少とともにエネルギー分布の半値幅が狭くなることから、圧力の減少とともに、エネルギーの指向性（ビーム性）は強くなることを示唆した。このビーム性に関しては、平板プローブを用いてイオンがビーム性を持つことについて明確に示した。計測結果から、0.1Pa以上の圧力領域では、 Ti^+ が大多数を占め、それらのイオンの運動のビーム性は弱く、0.1Pa以下の圧力領域では、 Ti^{++} が支配的になり、それらのイオンの運動はビーム性が強いと結論した。

参考文献

- 1) P. J. Martin et al., "Characterization of a Ti vacuum arc and the structure of deposited Ti and TiN films," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A5, no. 1, p. 22 (1987)
- 2) M. Sakaki and T. Sakakibara, "Excitation, ionization, and reaction mechanism of a reactive cathodic arc deposition of TiN," *IEEE Trans. Plasma Sci.* vol. 22, no.6, p. 1049 (1994)
- 3) 藤田 他, 「多成分放電イオンプラズマの特性測定」, 電気学会放電研究会資料, ED-84-100 (1984)
- 4) B. Lipschultz et al., "Electric probes in plasmas," *J. Vac. Sci. Technol.* vol. A4, no. 3, May/Jun, p. 1810 (1986)
- 5) 榊・榊原, 「チタン陰極室素導入中真空アーク放電におけるプラズマパラメータの圧力依存性」, 電気学会論文誌A, vol. 111, no. 1, p. 20 (1991)
- 6) M. Sakaki and T. Sakakibara, "Pressure Dependence of Plasma Parameters in Medium-Vacuum Nitrogen Arc Discharge with the Titanium Cathode," *IEEE Trans Plasma Sci.*, vol. 19, no.1, p. 25 (1991)
- 7) W. D. Davis and H. C. Miller, "Analysis of the Electrode Product Emitted by dc Arcs in a Vacuum Ambient," *J. Appl. Phys.* vol. 40, no. 5, p. 2212 (1969)
- 8) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc. I," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 22, no.7, p. 855 (1977)
- 9) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc. II," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 22, no.7, p. 858 (1977)
- 10) J. E. Daalder, "Diameter and current density of single and multiple cathode discharge in vacuum," *IEEE Trans. Pow. App. Syst.*, vol. PAS93, p. 1747 (1974)
- 11) J. E. Daalder, "Cathode spot and vacuum arcs," *Physica*, vol. 104c, p. 91 (1981)
- 12) A. A. Plyutto et al., "High speed streams in vacuum arcs," *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 2, p. 328 (1965)
- 13) R. L. Stenzel et al, "Novel directional ion energy analyzer," *Rev. Sci. Instrum.* vol. 53, no. 7, p. 1027 (1982)
- 14) S. A. Andersen et al., "Determination and shaping of the ion-velocity distribution function in a single-ended Q machine," *Phys. Fluids*, vol. 14, no.3, p. 728 (1971)

- 15) J. F. O'Hanlon, *Auser's guide to vacuum technology, second ed. ch.8*, John Wiley & Sons, (1989)
- 16) J. M. Buzzi et al., "Ion distribution functions in collisionless surface ionized plasma," *Phys. Fluids*, vol. 13, no. 12, p. 3041 (1970)
- 17) R. Jones, "Optimization and performance of electrostatic particle analyzers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 49, no. 1, p. 21 (1978)
- 18) P. J. Martin et al., "Characteristics of titanium arc evaporation process," *Thin Solid Films*, vol. 153, p. 91 (1987)
- 19) 榊 他, 「窒化チタン膜形成用中真空アークプラズマのイオンエネルギー分布」, 電気学会論文誌A, vol. 111, no. 12, p. 1071 (1991)
- 20) I. G. Brown and X. Godechot, "Vacuum arc ion charge-state distributions," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 5, p. 713 (1991)

第5章 プラズマ構成粒子の励起・電離およびTiN膜生成プロセス

5. 1 はじめに

プラズマ特性とプラズマ化合物との関係、プラズマを構成しているイオンや原子の励起、および電離プロセスなどは未だ明確に理解されていない。本論文では前章までに、プラズマ構成粒子、電子の温度およびイオンの挙動を述べてきた。本章では、チタン陰極室素ガス導入中真空アークプラズマの構成粒子の生成プロセスおよびTiN化合プロセスについて述べ、TiN反応モデルを提案する。

電子エネルギー分布、アーク電圧およびN₂のスペクトル強度特性から、N₂の励起・電離プロセスを検討する。次に、高真空アーク放電における陰極材料の電離メカニズムと本研究で計測したTiおよびチタンイオンのスペクトル強度特性から中真空アーク中でのTi⁺およびTiの生成プロセスモデルを提案する。さらに、プラズマ特性とプラズマ化合物のXPS分析結果とからTiN化合プロセスを検討する。

5. 2 実験装置の構成

本章の実験で用いた装置は第2章、3章で用いたものと同一であり、陰極から305mmの位置で成膜が行われるようにφ120mmの基板ベースを設置した。この基板ベースはチャンバーと電気的に絶縁され、水冷されている。Siウェーハを基板ベース表面に取付け成膜した。アーク電流は50A一定であり、成膜は1.3Paで行った。

5. 3 N₂の励起・電離プロセス

5. 3. 1 N₂⁺および励起N₂のスペクトル強度の再検討

N₂⁺から放射されるスペクトルN₂⁺ 1st Neg.(391.44nm)、励起N₂から放射されるスペクト

ルN₂ 2nd Pos. (380.49nm) およびN₂ 1st Pos. (678.86nm) のスペクトル強度—圧力特性を第2章で計測した。その結果まとめて図5—1に示す。スペクトル強度の値は、それぞれのカーブの最大値で規格化した相対値で表している。スペクトル強度がピークを呈する圧力は、N₂⁺ 1st Neg.、N₂ 2nd Pos.、N₂ 1st Pos. の順に高くなっている。計測したこれらの窒素スペクトルに関するポテンシャルカーブを図5—2に示す。N₂⁺ 1st Neg. スペクトルはB²Σu⁺からX²Σg⁺に、N₂ 2nd Pos. スペクトルはC³ΠuからB³Πgに、N₂ 1st Pos. はB³ΠgからA³Σu⁺に遷移するときに放射される。これらのポテンシャルエネルギーを比較してみるとN₂⁺ 1st Neg. が最も高く、その次がN₂ 2nd Pos. で、N₂ 1st Pos. が最も低い。

このような傾向を呈する図5—1と図5—2を同時に見てみると次のことが言えよう。圧力の上昇に伴って、より低いエネルギー準位から放射されるスペクトルの強度が大きくなる。

5. 3. 2 N₂⁺および励起N₂の生成プロセス

表5—1にN₂分子の解離および電離エネルギーを示す。これらの中で熱解離エネルギーが最も低いのが、本実験のような圧力が数10Pa以下の低圧プラズマでは、熱解離プロセスは生じないとされている³⁾。電子衝突によるN₂の解離エネルギー: $E_d = 24.3\text{eV}$ と電離エネルギー: $E_i = 15.58\text{eV}$ と第3章に示した本実験条件下で計測された電子エネルギーの最大値: $E_m = 16.9 \sim 21.7\text{eV}$ とを比較すると、それらの値の間には次の関係がある。

$$E_i < E_m < E_d \quad (5-1)$$

表5—1 N₂の解離および電離エネルギー

Thermal dissociation energy ¹⁾	Dissociation energy due to electron impact ²⁾	Ionization energy due to electron impact ²⁾
N ₂ → N + N	N ₂ + e → N + N ⁺	N ₂ + e → N ₂ ⁺
9.76 eV	24.3 eV	15.58 eV

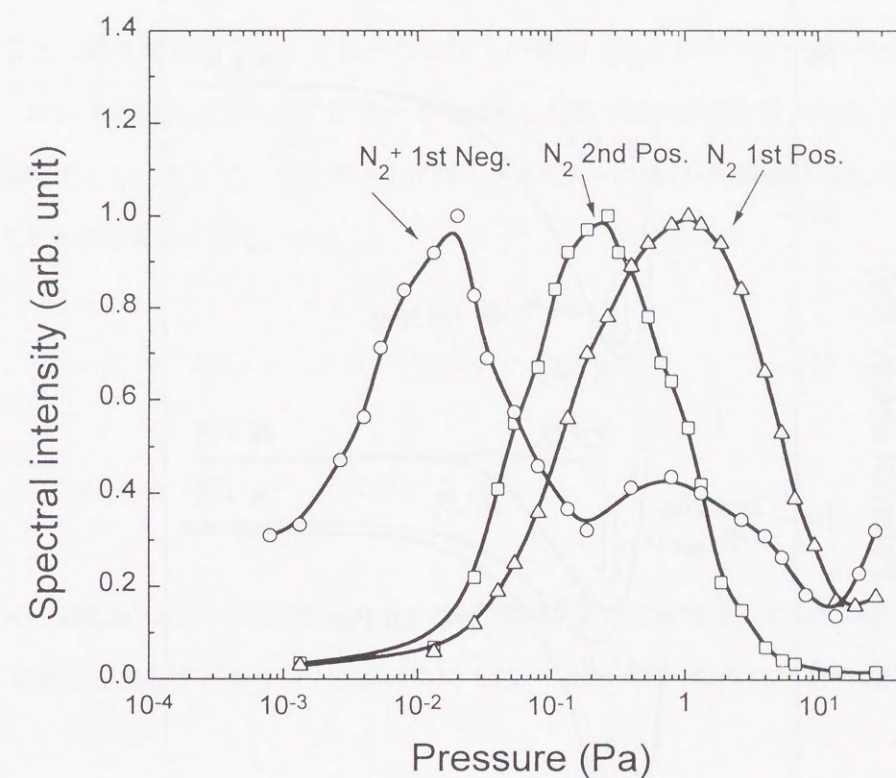


図5—1 N₂⁺ 1st Neg.、N₂ 2nd Pos.およびN₂ 1st Pos.からのスペクトル強度の圧力依存性

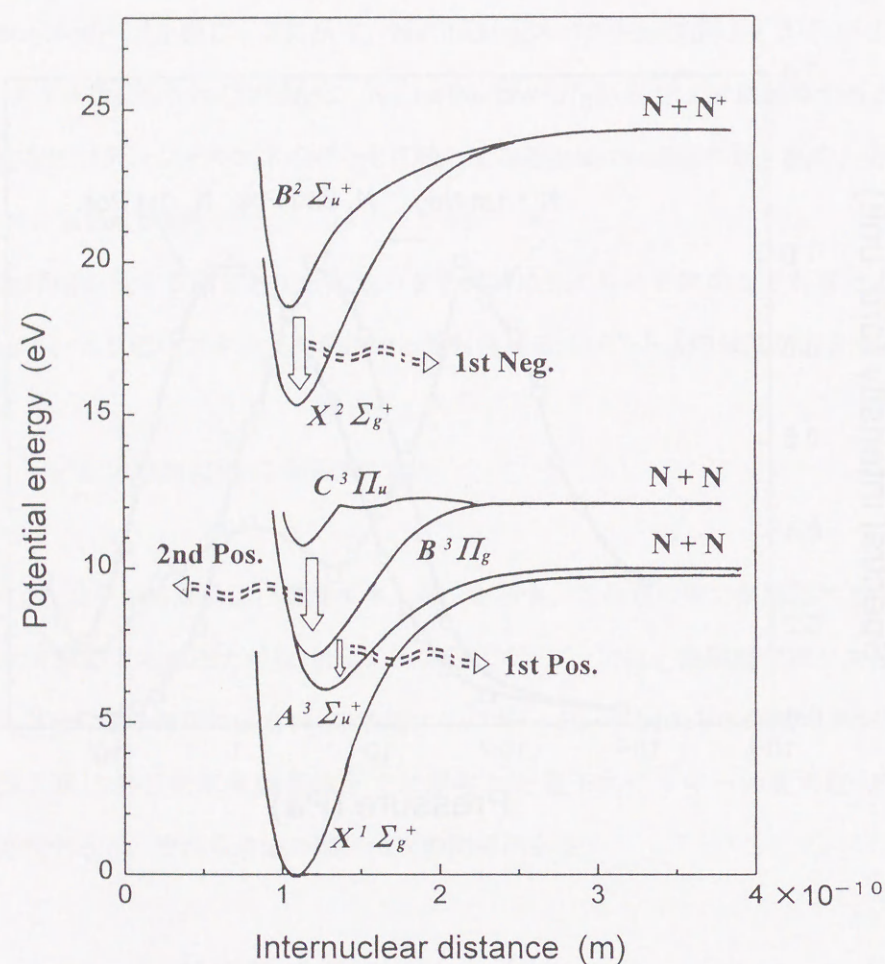
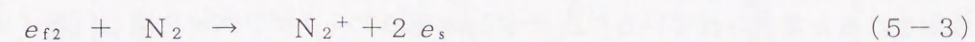
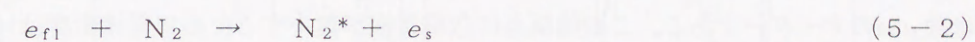
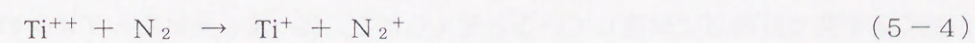


図5-2 N_2 および N_2^+ のポテンシャル曲線²⁾

従って、 N_2 への衝突粒子として電子を仮定したとき、本実験条件下のプラズマにおいては、 N_2^+ が存在し、 N および N^+ は存在しえないといえる。事実、本実験条件の範囲内のプラズマでは、低励起エネルギー準位からの N および N^+ スペクトルでさえ検出されていない（第2章2.4.1項参照）。また、前節において、圧力の増加に伴って N_2 の低いエネルギー準位から放射されるスペクトルの強度が強くなることを述べた。この理由は、 N_2 への衝突粒子として電子を仮定すると、第3章の図3-10に示した圧力の増加に伴う電子エネルギー分布の低エネルギー側へのシフトおよび第3章の図3-13に示した圧力増加に伴う最大電子エネルギーの低下から解釈できる。従って、プラズマ中に導入された N_2 の励起・電離過程は次式のような電子衝突によるものと考えられる。



ここで e_{f1} は6.2eV以上の高速電子、 e_{f2} は15.58eV以上の高速電子、 e_s は衝突後の低速電子、 N_2^* は励起 N_2 を表す。 N_2^+ の生成については、(5-4)式の Ti^{++} との電荷交換衝突反



応が初期の論文^{4, 5, 6)}で提示されているが、以上の考察より、(5-3)式のような電子衝突による N_2^+ の生成もあり得ると考える。

5.4 チタンイオンの生成プロセス

5.4.1 Ti^{++} 、 Ti^+ および Ti のスペクトル強度の再検討

Ti^{++} スペクトル (251.60nm)、 Ti^+ スペクトル (368.52nm) および Ti スペクトル (521.04nm)

の圧力依存性を第2章で示した。それらの結果をまとめて図5-3に示す。スペクトル強度の値は、それぞれのカーブの最大値で規格化している。圧力の上昇に伴って、 Ti^{++} のスペクトル強度は減少しているが、 Ti^+ スペクトルは上昇し、2.2Paで最大となり、その後、減少している。 Ti スペクトル強度は圧力の上昇に伴って、上昇し、一旦減少し、再び上昇し、26Paで最大に達している。

5. 4. 2 Ti^{++} 、 Ti^+ および Ti の生成プロセス

圧力 10^{-4}Pa 以下のいわゆる高真空アーク放電における陰極点は、電子、陰極材料原子、および微小粒子の供給源である。Daalder⁷⁾によると真空アーク放電において存在する陰極点の大きさは数 μm のオーダーである。この陰極点に放電電流が集中するために電流密度は 10^8 A/cm^2 と高くなり、その結果、陰極点の高温のために、すべての原子がイオン化してプラズマ中に放出されると考えられている⁸⁾。チタン陰極のアークプラズマに関し、各イオンの割合は、LunevとPadalka⁹⁾は Ti^{+++} : 6%、 Ti^{++} : 67%、 Ti^+ : 27% (圧力; $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 、アーク電流; 100A、陰極からの距離50cm)、BrawnとGodechot¹⁰⁾は Ti^{+++} : 14%、 Ti^{++} : 75%、 Ti^+ : 11% (圧力; $6.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、アーク電流; 100A、陰極からの距離60cm) であると報告している。これらの割合は高真空 (6.7×10^{-4} 、 $6.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$) で計測されたものであるので、イオンの平均自由行程が長く無衝突で計測点に到達していると考えられる。従って、それらのイオンの割合は陰極点近傍での電離割合を反映しているものと考えられる。

第2章においてチタン陰極、窒素ガス導入中真空 ($10^{-2} \sim 10\text{Pa}$) アーク放電プラズマ中のイオンとしては N_2^+ 、 Ti^{++} および Ti^+ が含まれていることを示した。この放電条件のもとでは、電子密度と各イオンのスペクトル強度との相関から、プラズマ中の大多数を占めるイオンは Ti^+ であることを明らかにした (第3章)。

中真空アークにおいて Ti^+ がプラズマ中で多数を占める理由を次のように考えている。ガスを導入した中真空アークプラズマの圧力は、前述したLunevやBrawnらの測定圧力 6.7×10^{-4} 、 $6.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ よりもかなり高い。従って、陰極点から、チタンイオンが Ti^{++} の状態で放出されたとしても、プラズマ中で電子と次式のような再結合をしているものと考えられる。

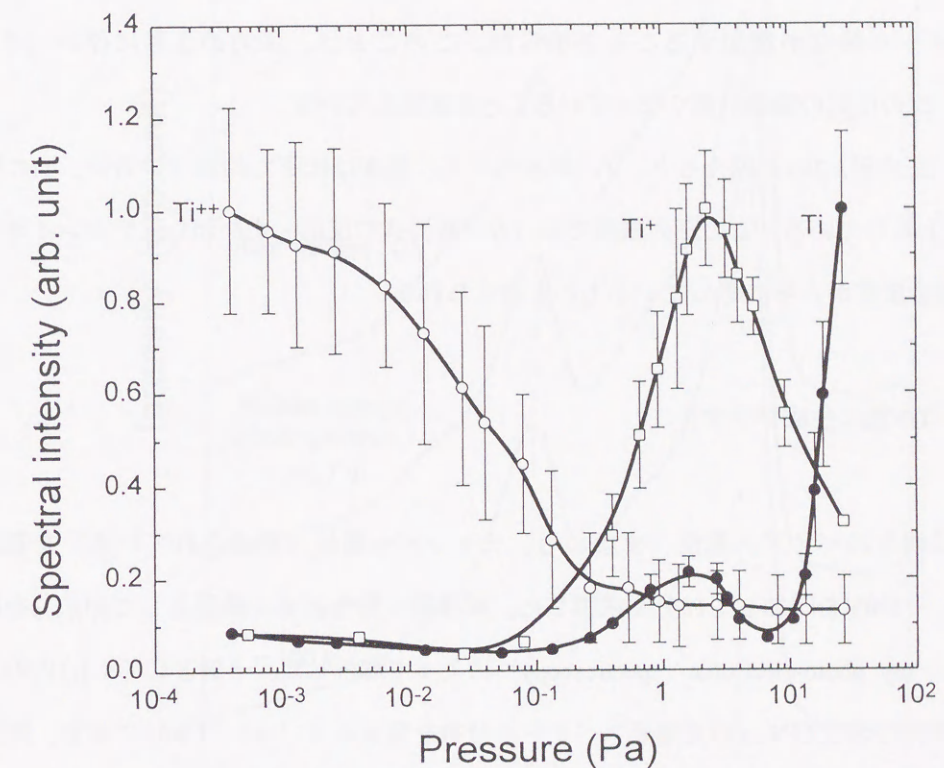


図5-3 Ti^{++} 、 Ti^+ および Ti からのスペクトルの強度の圧力依存性

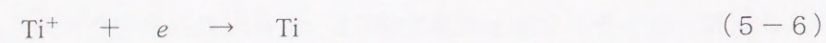
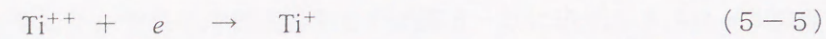


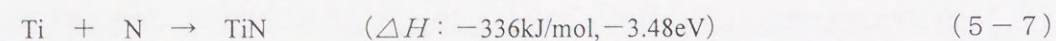
図5-3において、圧力の上昇に伴い、 Ti^{++} のスペクトル強度が減少し、それに対し Ti^+ と Ti のスペクトル強度が増加することを示した。このことは、圧力の上昇に伴い(5-5)、(5-6)式の反応の確率が高くなっていることを意味している。

さらに、圧力が2.2Paを越えると、 Ti^+ のスペクトル強度は低下し始めているが、 Ti の強度は7Pa以上で上昇している。この圧力範囲では(5-6)式の反応、すなわち、チタンイオンと電子との再結合反応がさらに進んでいるものと考えられる。

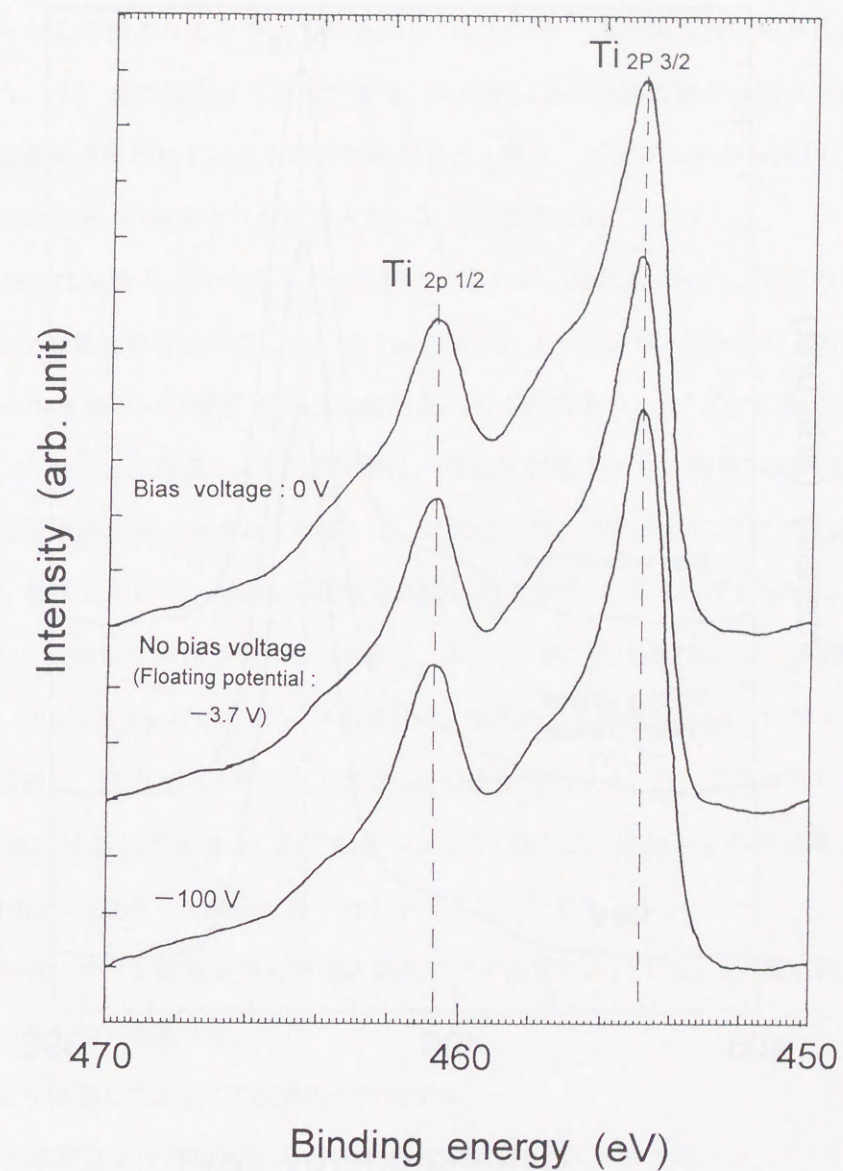
5.5 TiN膜の生成プロセス

Si基板に種々のバイアス電位、すなわち、チャンバー電位（接地されている）を基準に0V、浮動電位、-100Vを印加して10分間成膜した。堆積膜の結合状態は線源として $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ を用いたXPS(X-ray photo-electronic spectroscopy)によって解析した。一例として：1.3Paの下で成膜した膜の Ti_{2p} および N_{1s} の光電子スペクトル分布を図5-4(a)(b)に示す。同図において結合エネルギー454.8、460.7および397.0eVでスペクトルはピーク値を呈している。これらの結合エネルギーは $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ (453.88eV: case of Ti pure metal)、 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ (459.37eV: case of Ti pure metal)および N_{1s} (409.9eV: case of N_2 molecule)の軌道に存在する電子の結合エネルギーが、TiN結合によってケミカルシフトしたものであり^{11, 12, 13}、従って生成膜は明らかにTiN膜である。なお、基板表面はTiN特有の黄金色にコーティングされていた。

チタンと窒素の化学結合反応は次式のように表される¹⁴。

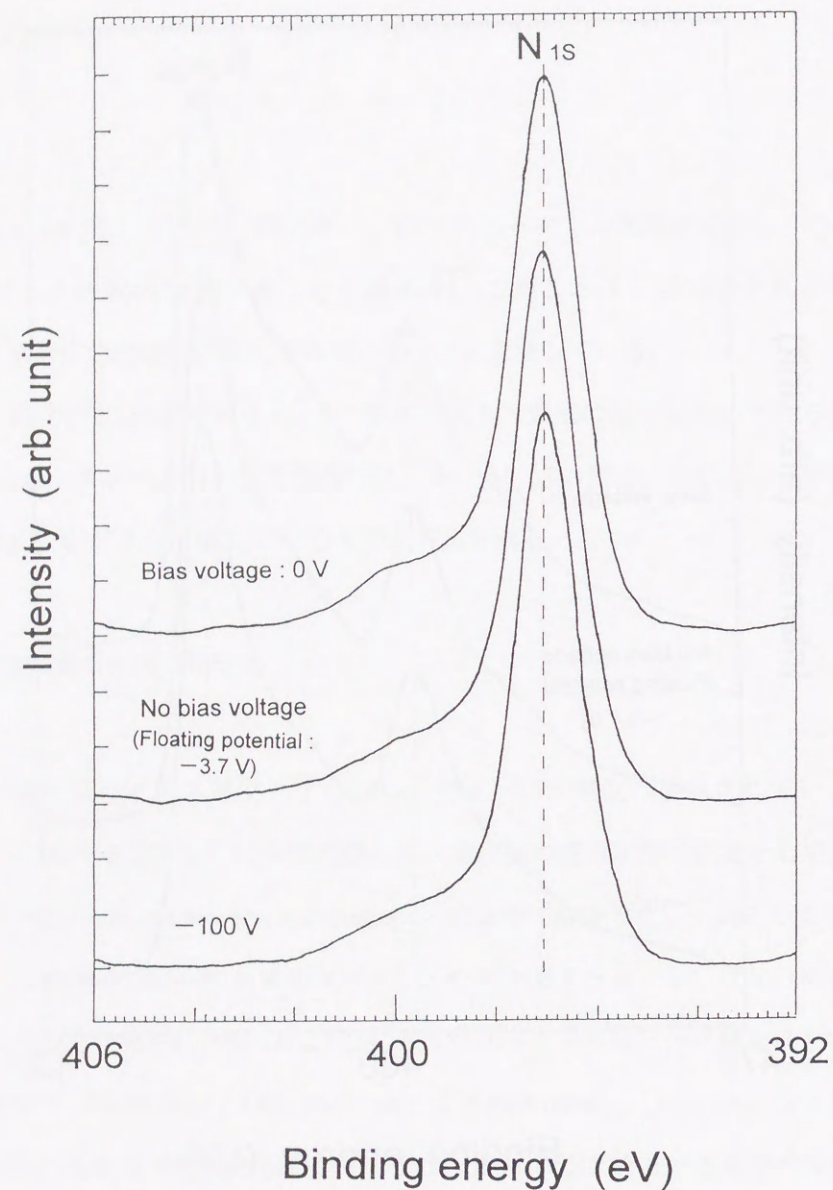


ここで、 ΔH は生成熱であり、一符号は発熱反応を意味する。従って、プラズマ中でTiNの化



(a) Ti系

図5-4 生成膜のXPS分析結果



(b) N系

学結合が生じようとしても反応熱の散逸パスがないため、結合に要したエネルギーがそのまま解離エネルギーとして使われると考えられる。しかしながら、基板固定台に取り付けられた基板表面で、(5-7)式の反応が行われた場合、反応熱は水冷基板固定台で吸収される。従って、反応は基板表面で行われているものと判断できる。事実、プラズマ中からTiNのスペクトル(613.862、619.952nm)が観測されないことを、第2章で述べた。

プラズマ中からはN原子のスペクトルは観測されないが、励起N₂分子、N₂⁺のスペクトルが観測されたことを第2章で述べた。N₂ 1st Pos.のスペクトルは、N₂分子がB³Π_gからA³Σ⁺u⁺のポテンシャルエネルギーへ遷移するとき放出されるものであり、A³Σ⁺u⁺の励起状態にあるN₂が存在していることになる。A³Σ⁺u⁺状態は、準安定状態であり、数秒の寿命を持っており、固体表面への付着確率が高いとされている¹⁵⁾。このことは、基板表面におけるN₂密度がきわめて高いことを意味している。Martinらは陰極近傍におけるTi⁺のエネルギー分布は、およそ140eVに達すると報告している¹⁶⁾。その実験は、圧力2×10⁻³から0.1Pa、アーク電流90Aの条件で行われた。我々も0.5から5Pa、アーク電流50A、陰極からの距離160mmでのチタンイオンのエネルギーを計測し、最大エネルギーとして100eVの値を得た(4.3.5項参照)。それらの値は、基板表面に付着しているA³Σ⁺u⁺励起N₂およびX¹Σ⁺g⁺基底N₂の熱解離エネルギー3.54eVおよび9.76eV(表5-1参照)を十分まかなうことができよう。

以上のことから、チタン陰極窒素ガス導入真空アーク放電においては、TiN膜は次のプロセスで形成されているものと推論する。

- (i)電子衝突により励起したN₂は基板表面へ付着する。
- (ii)基板表面上の窒素分子はTi⁺の衝突によってNもしくはN⁺に解離する。
- (iii)NまたはN⁺は基板に到達したチタンと化学結合し、その際の反応熱は基板に吸収される。

以上のようなプロセスを図示すると図5-5のようになる。なお、同図には前節で述べたTi⁺⁺、Ti⁺、Ti、N₂⁺およびN₂^{*}の生成プロセスも合わせて描いている。

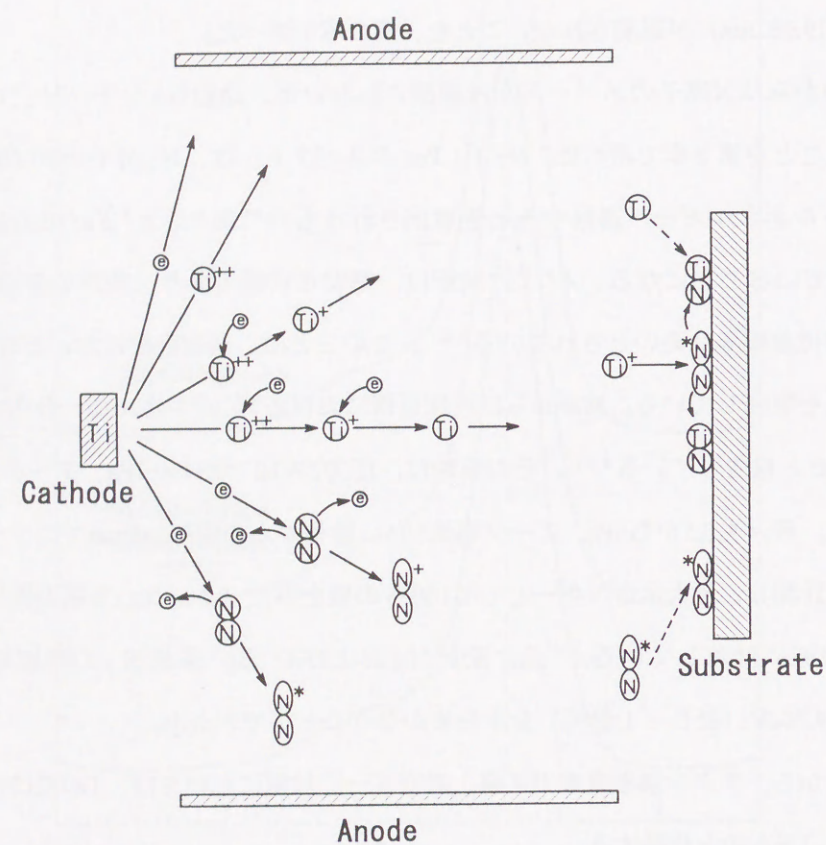


図5-5 中真空アーク蒸着法によるTiN薄膜の形成プロセス

5.6 むすび

本論文では、TiN薄膜を生成するために、陰極にチタン、導入ガスに窒素を用いた中真空 ($1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa}$) アーク放電におけるプラズマ構成粒子 (N_2^* , N_2^+ , Ti^{++} , Ti^+ , Ti) と TiNの生成プロセスを放電電圧、電子温度、電子エネルギー分布、電子の最大エネルギー、スペクトル強度および生成膜のXPS分析から考察した。

この中真空アーク放電プラズマの電子温度は、 $0.28 \sim 3.08 \text{ eV}$ であり、エネルギー分布の裾野は広い。電子の最大エネルギーは、アーク電圧とプラズマポテンシャルから推測して、 $16.9 \sim 21.7 \text{ eV}$ である。N₂の励起・電離は、このような高エネルギー電子の衝突によるものと考えられた。プラズマ中にNが存在しない理由は電子の最大エネルギーが電子によるN₂の解離エネルギー (24.3 eV) 以下であるためと考えられた。陰極からTi⁺⁺の形で放出されたチタンイオンは、プラズマ中で電子との再結合によって、Ti⁺や Tiが生成され、圧力の上昇とともにTiが生成される割合が高くなる。TiNの化合は、プラズマ中の反応ではなく、励起N₂が基板表面に付着し、そのN₂が、チタンイオンによって解離し、チタンと反応する表面反応と考えられた。

参考文献

- 1) *American Institute of Physics Handbook 3rd ed.*, ch. 7, McGraw-Hill (1972)
- 2) H. S. W. Massey et al., *Electronic and Ionic Impact Phenomena Vol. IV*, ch. 13, Oxford Univ. Press (1974)
- 3) 真壁, 「反応性プラズマとモデリング」, 電気学会雑誌, vol. 110, no. 3, p. 185 (1990)
- 4) I. I. Demidenko et al., "Ionization mechanism for nitrogen in a vacuum arc discharge," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 29, no. 8, p. 895 (1984)
- 5) P. J. Martin et al., "Characteristics of titanium arc evaporation processes," *Thin Solid Films*, vol. 153, p. 91 (1987)
- 6) D. M. Sanders et al., "Coating technology based on the vacuum arc - A review," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 18, no. 6, p. 883 (1990)
- 7) J. E. Daalder, "A cathode spot model and its energy balance for metal vapor arcs," *J. Phys. D*, vol. 11, p. 1667 (1978)
- 8) J. E. Daalder, "Cathode spots and vacuum arcs," *Physica*, vol. 104C, p. 91 (1981)
- 9) V. M. Lunev et al., "Plasma properties of a metal vacuum arc. II," *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 22, no. 7, p. 858 (1977)
- 10) I. G. Brown and X. Godechot, "Vacuum arc ion charge-state distributions," *IEEE Trans Plasma Sci.*, vol. 19, no. 5, p. 713 (1991)
- 11) M. Miyagi et al., "ESCA study on nitriding of titanium," *J. Japan Inst. Metals*, vol. 43, no. 10, p. 939 (1979)
- 12) L. Ramqvist et al., "Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, p. 1835 (1969)
- 13) L. I. Johansson et al., "ESCA studies of core level shifts and valence band structure in nonstoichiometric single crystals of titanium carbide," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 10, p. 259 (1977)
- 14) O. Kubaschewski et al., *Materials thermochemistry 6th ed.*, p. 315, Pergamon Press (1993)
- 15) D. E. Shemansky, "N₂ vegard-kaplan system in absorption," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 2, p. 689 (1969)
- 16) P. J. Martin et al., "Characterization of Ti vacuum arc and the structure of deposited Ti and TiN films," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A5, no. 1, p. 22 (1987)

第6章 総括

アーク放電を用いたPVD法が切削工具の高硬度、耐磨耗性材料のコーティング技術として実用化されて15年が経過し、この技術は工具等の高寿命化に貢献してきた。しかし、アークPVD法は残念ながらスパッタリング法のように完成度は高くはないと考えている。なぜなら、陰極点からの熔融金属、絶縁膜形成の場合の放電の停止など解決しなければならない多くの問題があるのも事実であるからである。しかしながら、アーク放電PVD法は、装置構成が比較的単純であり、放電の電源も低電圧、大電流電源であればよいので、直流アーク溶接用の電源で十分間に合い、他のPVD装置と比較して設備費用は格段に低コストである。また、陰極に化合物を用いたり、陰極材料の異なった陰極を数種類配置して複合膜を形成するなど多くの魅力的な可能性を持っている。

アークPVD法に限らず、プラズマを用いたプラズマプロセスの場合、その応用が先行し、プラズマ中の現象や反応メカニズムは明らかでない部分が多い。このような背景から本研究では、窒素ガス雰囲気、チタン陰極の中真空アークプラズマ中の電子およびイオンの特性解析と、それらプラズマ構成粒子の生成プロセスおよびTiN反応プロセスについての研究を行った。本章ではこれらの結論を総括し、これからの展望について述べることにする。

まず初めに、中真空アークプラズマ中で、陰極に用いたチタンと雰囲気ガスである N_2 がどのような励起・電離状態にあるのかを知るために、プラズマの分光診断を行った。その結果、陰極材料であるチタンに関しては、Ti、 Ti^+ 、 Ti^{++} からのスペクトルが観測された。導入ガスとして用いた窒素に関するものとしては、励起 N_2 からのスペクトル N_2 1st Positive Band系、 N_2 2nd Positive Band系、および N_2^+ からのスペクトル N_2^+ 1st Negative Band系が観測された。このことから、プラズマ中には、準安定状態の励起 N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) が多く存在することを示した。また、計測したスペクトル分布においてNからのスペクトルおよびチタンと窒素の化合物であるTiNの存在を示すスペクトルは観測されなかった。このことから、TiN反応は気相中での反応ではないと思われる。また、圧力を 10^{-3} から10Paの広範囲に変えて、これらのスペクトル強度を測定した。その結果、 Ti^+ および励起 N_2 の両方のスペクトル強度がTiN膜生成時の経験的最適圧力範囲とされている1Paオーダーで最大となることを見出した。このことは、プラズマパラメーターとしての

Ti^+ および励起 N_2 の密度がTiN膜の成長過程にとって、重要な役割を演じていると推測した。

次に、アーク放電プラズマを静電プローブを用いて計測し、電子温度、電子密度および電子エネルギー分布を求めた。その結果、電子温度は、圧力の増加とともに3.08から0.28eVまで減少する。エネルギー分布は0.1Paの圧力域では高電子エネルギー群と低電子エネルギー群とが混在するbi-Maxwell分布を持ち、一方、10Paの圧力域では低電子エネルギー群のみのMaxwell分布を呈することを示した。それら電子のエネルギー分布に関して、その分布の裾野は、電子温度から予想されるものよりかなり広く、最大値は16.9から21.7eVに達すると推定された。この電子エネルギーの最大値の推定に際しては、プラズマ電位とアーク電圧を考慮して求める手法を提案した。なお、本実験のプラズマ電位は陽極電位よりも0.3から2.7V程度高い状態にあることを示した。また、電子密度は 10^9 から $10^{11}cm^{-3}$ のオーダーであり、圧力の低下とともに、プラズマはチャンバー内空間全体に一樣に拡散することを示した。この電子密度の圧力に関する特性と発光スペクトル強度の圧力に関する特性との相関から、プラズマ中の大多数を占めるイオンの決定を試みた。その結果、高真空領域では Ti^{++} イオンが多数イオンであるのとは対照的に、本研究で対象とした中真空領域では Ti^+ が大多数を占めるイオン種であることが明らかとなった。

イオンエネルギーの測定に関して、まず初めに中真空アークプラズマに適するような差動排気型イオンエネルギー分析器を試作し、差動排気の効果を調べた。5Paのアークプラズマのイオンエネルギーを計測する際、差動排気を施していない分析器の場合には、イオンの平均自由行程から計算してグリッド間隔は0.5mm以下とする必要がある。しかし、本研究で試作した差動排気を施した分析器の場合には、その分析器内の圧力を0.2Pa以下に減圧することができ、グリッド間隔は数mmのオーダーにすることができた。従って、差動排気により、分析器内のイオンの平均自由行程をグリッド間隔と同程度にすることができ、イオンエネルギー分布を精度良く計測することを可能とした。この試作した分析器を用いて、イオンのエネルギー分布をチャンバー内圧力を変えて計測した。その結果、0.5Paにおける最大イオンエネルギーは100eV程度、ピーク位置はおおよそ40eV程度であった。これらの値は圧力の増加とともに減少した。これらの結果は、圧力が高いほど陰極点から放出されたチタンイオンが途中で他の粒子と衝突し、次第に初期速度を失い、圧力の増加に伴い計測点に到達するイオンの数は減少するためと考えられた。また、本実験プラズマ中の多数イオンは Ti^+ であるものの、0.5Pa程度の圧力

では Ti^{++} の成分も10%程度含まれることを示した。また、圧力の減少とともにエネルギー分布の半値幅が狭くなることから、圧力の低下とともに、速度の指向性（ビーム性）は強くなることを示唆した。さらに、平板プローブを用いてイオンがビーム性を持つことについて明確に示した。これらのイオンの特性に関する計測結果から、0.1Pa以上の圧力領域では、 Ti^+ が大多数を占め、それらのイオンの運動のビーム性は弱く、0.1Pa以下の圧力領域では、 Ti^{++} イオンが支配的になり、それらのイオンの運動はビーム性が強いと結論した。

最後に、プラズマ構成粒子（ N_2^* 、 N_2^+ 、 Ti^{++} 、 Ti^+ 、 Ti ）とTiNの生成プロセスを本実験で測定した電子エネルギー分布、イオンエネルギー分布、スペクトル強度特性および生成膜のXPS分析から考察した。その結果、 N_2 の励起・電離は、電子エネルギー分布の裾野に属する高エネルギー電子の衝突によるものと結論した。また、プラズマの分光診断から、プラズマ中にNが存在しないことを示唆したが、この理由は電子の最大エネルギーが電子衝突による N_2 の解離エネルギー（24.3eV）以下であるためと考えた。陰極から Ti^{++} の形で放出されたチタンイオンは、プラズマ中で電子との再結合によって、 Ti^+ およびTi中性原子が生成され、圧力の上昇に伴ってTiが生成される割合が高くなることを示した。TiNの化合は、プラズマ中の反応ではなく、励起 N_2 が基板表面に付着し、その N_2 が、高速のチタンイオンによって解離し、チタンと反応する表面反応と推定した。

最後に、本研究で知り得た中真空圧力領域のアーク放電プラズマ中の現象が、TiNコーティングに留まらず、他のセラミックス薄膜の生成や中真空領域でのアーク放電現象およびそのプラズマ中の現象の解明の参考となれば喜びである。今後、中真空アークプラズマおよびその放電現象の研究から得られる興味深いデータがコーティング技術の発展に貢献することを期待するとともに、真空アークPVD技術が半導体分野にも中適用されるような、洗練された装置を研究・開発していく必要があると思われる。

謝 辞

豊橋技術科学大学在籍の折から御指導していただき、さらに、本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧な御指導を賜りました豊橋技術科学大学工学部電気・電子工学系 榊原 建樹 教授に厚く感謝致します。また本論文をまとめるにあたり、適切な御指導、御助言をいただきました豊橋技術科学大学工学部電気・電子工学系 英 貢 教授、小崎 正光 教授、恩田 和夫 教授に心から感謝申し上げます。

本論文をまとめることができたのは、豊橋技術科学大学と高等専門学校との人事交流によるところが大きく、私のような者に、このような機会を与えていただいた豊橋技術科学大学佐々木 慎一 学長、同 楠 菊信 副学長、同 高橋 正 元副学長、同 山下 富雄 副学長、釧路工業高等専門学校 永田 邦一 元校長、同 芳村 仁 校長、同 電気工学科主任 小林 一義 教授、ならびに豊橋技術科学大学電気・電子工学系および釧路工業高等専門学校電気工学科教官、技官、事務官の皆様深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、榊原研究室での諸活動を通して有益な御助言をいただきました豊橋技術科学大学工学部電気・電子工学系 中川 重康 助手、同 見目 喜重 助手、静岡大学工学部 河本 映 助教授、釧路工業高等専門学校 滝川浩史 助教授、ならびに榊原研究室の学生諸君に厚く感謝致します。特に、中川 重康 先生には、公私にわたり温かい御助言、激励を頂き感謝しております。

私の学生時代に一緒に実験装置を立ち上げてくれました 今藤 元寿 君（現在、トヨタ自動車）に深く感謝致します。なお、本論文第4章2節の実験は同君の労によるところが大きいことを付記するとともに、お礼申し上げます。

釧路工業高等専門学校在職中に、数値計算等で公私にわたり深夜まで御助言、御協力頂いた釧路工業高等専門学校電気工学科 佐々木 敦 助手、同 佐藤 英樹 助手に厚く感謝致します。

膜分析等で御助言をいただきました和歌山工業高等専門学校 山口 利幸 助教授、福井工業高等専門学校 山本 幸男 講師にお礼申し上げます。

私に、アークプラズマの研究をライフワークとして行うことのきっかけを与えて頂きました
日新電機(株) イオン機器事業部 鈴木泰雄 部長ならびに関係者に感謝致します。また、同社、
主任研究員 緒方 潔 博士には、公私にわたり御助言を頂きお礼申し上げます。

最後に、父の定年後も学費を捻出して大学院まで進ませて頂いた両親と兄弟、日頃私を支
え励まし、帰りの遅い私に夜食を作ってくれていた妻の 由紀子と、緊張した心を和まし
せてくれている息子の 溪(2才)に感謝します。

付録A 研究業績

A. 1 原著論文

- 1) 「チタン陰極室素導入中真空アーク放電におけるプラズマパラメータの圧力依存性」,
榊・榊原, 電気学会論文誌A, Vol. **111-A**, No. 1, pp. 20-26 (1991)
- 2) 「窒化チタン膜形成用中真空アークプラズマのイオンエネルギー分布」,
榊・今藤・榊原, 電気学会論文誌A, Vol. **111-A**, No. 12, pp. 1071-1076 (1991)
- 3) "Pressure dependence of plasma parameters in medium-vacuum nitrogen arc discharge,"
M. Sakaki and T. Sakakibara, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. **19**, No. 1, pp. 25-28 (1991)
- 4) "Excitation, ionization, and reaction mechanism of a reactive cathodic arc deposition of TiN,"
M. Sakaki and T. Sakakibara, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. **22**, No. 6, pp. 1049-1054 (1994)
- 5) "Characterization of ion behavior in Ti cathode N₂ vacuum arc using plane probe diagnostics and
spectroscopic measurements,"
M. Sakaki and T. Sakakibara, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **67**, No. 18, pp. 2606-2608 (1995)
- 6) "Differentially evacuated ion energy analyzer for cathodic arc plasma,"
M. Sakaki and T. Sakakibara, *Rev. Sci. Instrum.*, 投稿中

A. 2 口頭発表

A. 2. 1 国内会議発表

- 1) 「チタン陰極窒素ガス導入真空アーク放電プラズマの特性」,
榊・榊原, 電気学会放電研究会資料, ED-88-41, 徳島 (1988)
- 2) "Pressure dependence of plasma parameters in medium vacuum nitrogen arc discharge with titanium cathode,"
M. Sakaki and T. Sakakibara, *Proc. Jpn. Symp. Chem.*, Vol. 2, pp. 263-268, Nagoya (1989)
- 3) 「真空アークプロセスにおけるイオンの特性と表面反応メカニズム」,
榊原・榊, 放電研究, Vol. 146, pp. 41-49, 京都 (1994)
- 4) 「中・低真空アーク放電のアーク電圧に及ぼす陽極面積効果」,
榊・岡・榊原, 電気学会放電研究会資料, ED-95-41, 筑波 (1995)
- 5) 「差動排気エネルギー分析器による真空アークのイオンエネルギーの計測」,
榊・榊原, 電気学会開閉保護・高電圧合同研究会資料, SP-95-19, HV-95-26, 金沢 (1995)
- 6) 「真空アークプラズマ中のイオンの挙動」,
榊・榊原, 電気学会プラズマ研究会資料, EP-95-107, 豊橋 (1995)

A. 2. 2 国際会議発表

- 1) "Influence of titanium ion energy on the composition of TiN films obtained by reactive arc evaporation,"
M. Sakaki, T. Sakakibara and Y. Suzuki, *Proc. 11th International Conference on Gas Discharges and Their Applications*, pp. 506-509, Tokyo (1995)

