

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3546246号
(P3546246)

(45) 発行日 平成16年7月21日(2004.7.21)

(24) 登録日 平成16年4月23日(2004.4.23)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 2 3 C 14/32

C 2 3 C 14/32

B

H O 1 J 37/08

H O 1 J 37/08

H O 1 J 37/32

H O 1 J 37/32

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平4-129628	(73) 特許権者	599158823
(22) 出願日	平成4年4月22日(1992.4.22)		マルチ・アーク・インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開平5-171427		アメリカ合衆国 07866 ニュージャ
(43) 公開日	平成5年7月9日(1993.7.9)		ージー、ロッカウェイ、ラウンドヒル・ド
審査請求日	平成11年4月22日(1999.4.22)		ライブ 200
(31) 優先権主張番号	689313	(74) 代理人	100076222
(32) 優先日	平成3年4月22日(1991.4.22)		弁理士 大橋 邦彦
(33) 優先権主張国	米国(US)	(72) 発明者	ポール・イー・サスラム
前置審査			アメリカ合衆国 07871 ニュージャ
			ージー、スパータ、ショニー・トレイル
			15
		(72) 発明者	バーナード・エフ・コル
			アメリカ合衆国 07871 ニュージャ
			ージー、スパータ、コロンバス・ドライブ
			5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ強化装置と電気アーク蒸着法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空チャンバと、

陰極蒸発面を有しコーティング物質を供給する陰極源と、

前記真空チャンバによって操作可能な陽極と、

前記陰極から照準線を介して離間したコーティングされるべき基板を支持する手段であって、前記照準線が前記陰極蒸発面と基板との間の軸線に沿って延出する支持手段と、

前記陰極蒸発面と陽極との間で電気アークを発生させ、かつこれを持続して、前記陰極蒸発面と基板との間にある減圧空間内の前記照準線に沿って発射されるプラズマ物質のカラムを生成する手段と、を有する電気アーク蒸着装置に用いるプラズマ強化装置であって、
前記陰極蒸発面と基板とに対し、両者間に前記照準線が維持されるように取り付けられた磁界発生手段を備え、その発生磁界が、前記軸線の周囲及び前記陰極蒸発面と基板との間に位置され、かつ前記減圧空間の少なくとも一部分において集束するような配列にある磁力線を有するプラズマ強化装置において、

前記磁界が、

(a) 前記陰極蒸発面でのマクロ粒子の発生を最小限にし、かつ、前記陰極蒸発面から発射される前記プラズマ物質のカラム中における前記マクロ粒子の存在を最小限にするように、前記陰極蒸発面での前記アークのアークスポットの強度とその動きを限定する強度と方向性とを有し、
かつ、

10

20

(b) 前記減圧空間の少なくとも一部分において前記マクロ粒子を十分に蒸発させ、かつ、前記基板において前記プラズマ物質のカラム中におけるイオン化、イオン電荷及びイオン化フラクシオンを十分に増加させるように、前記減圧空間の少なくとも一部分において前記プラズマ物質のカラム中の電子にエネルギーを与える強度と方向性とを有し、これによって、高度にイオン化されたマクロ粒子の存在が実質的に低減された前記陰極源からのコーティング物質が前記基板上に衝突するようにし、
前記磁界発生手段が、少なくとも2つのコア部材を備えた電子磁石であって磁気回路を形成する電子磁石を含み、前記コア部材が前記磁気回路内にギャップを形成し、前記磁界が前記ギャップを横切って延出し、かつ、前記プラズマ物質のカラムと作用的に結合してこれに影響を及ぼすことを特徴とするプラズマ強化装置。

10

【請求項2】

前記コア部材が、前記ギャップを横切る磁界の形状及び大きさを変化させるための選択的に変化可能なコア片手段を含む、請求項1に記載のプラズマ強化装置。

【請求項3】

真空チャンバと、

陰極蒸発面を有しコーティング物質を供給する陰極源と、

前記真空チャンバによって操作可能な陽極と、

前記陰極から照準線を介して離間したコーティングされるべき基板を支持する手段であって、前記照準線が前記陰極蒸発面と基板との間の軸線に沿って延出する支持手段と、
前記陰極蒸発面と陽極との間で電気アークを発生させ、かつこれを持続して、前記陰極蒸発面と基板との間にある減圧空間内の前記照準線に沿って発射されるプラズマ物質のカラムを生成する手段と、を有する電気アーク蒸着装置に用いるプラズマ強化装置であって、
前記陰極蒸発面と基板とに対し、両者間に前記照準線が維持されるように取り付けられた電磁界発生手段を備え、その発生磁界が、前記軸線の周囲及び前記陰極蒸発面と基板との間に位置され、かつ前記減圧空間の少なくとも一部分において集束するような配列にある磁力線を有するプラズマ強化装置において、
前記磁界が、

20

(a) 前記陰極蒸発面でのマクロ粒子の発生を最小限にし、かつ、前記陰極蒸発面から発射される前記プラズマ物質のカラム中における前記マクロ粒子の存在を最小限にするように、前記陰極蒸発面での前記アークのアークスポットの強度とその動きを限定する強度と方向性とを有し、

30

かつ、

(b) 前記減圧空間の少なくとも一部分において前記マクロ粒子を十分に蒸発させ、かつ、前記基板において前記プラズマ物質のカラム中におけるイオン化、イオン電荷及びイオン化フラクシオンを十分に増加させるように、前記減圧空間の少なくとも一部分において前記プラズマ物質のカラム中の電子にエネルギーを与える強度と方向性とを有し、
これによって、高度にイオン化されたマクロ粒子の存在が実質的に低減された前記陰極源からのコーティング物質が前記基板上に衝突するようにし、
前記磁界発生手段が、前記磁界内に複数の異なる磁界セグメントを有する磁気回路を確立し、かつ、その長手方向に沿って前記プラズマ物質のカラムと結合する手段を含み、前記複数の異なる磁界セグメントが、前記陰極蒸発面から前記基板に延出する前記軸線に沿って軸方向に位置する焦点ゾーンを集合的に形成することを特徴とするプラズマ強化装置。

40

【請求項4】

前記基板上に衝突するプラズマ物質のカラムが、実質的にマクロ粒子を含有せず、かつ十分にイオン化されている、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のプラズマ強化装置。

【請求項5】

前記陰極源がチタン又は黒鉛物質を含む、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のプラズマ強化装置。

【請求項6】

50

陰極源から供給されるコーティング物質のプラズマによって、真空蒸着チャンバ内の基板をコーティングする電気アーク蒸着を強化する方法において、

(a) 前記コーティング物質の供給源である陰極の蒸発面を、前記蒸着チャンバ内の基板に対して照準線上に配置する段階と、

(b) 前記蒸着チャンバ内における前記陰極蒸発面と陽極との間で、前記陰極蒸発面に一つ以上のアークスポットを形成する電気アークを発生させ、かつこれを持続させて、前記陰極蒸発面からコーティング物質のプラズマを発生させる段階と、

(c) 前記照準線が前記陰極蒸発面から基板に向かって延出する軸線に沿っており、前記プラズマのカラムをこの照準線に沿うようにする段階と、

(d) 前記陰極蒸発面上における前記アークスポットの電流密度とその動きを磁氣的に制御して、マクロ粒子の形成を低減し、かつ前記プラズマカラム中の該マクロ粒子の存在を最小限にする段階と、

(e) 前記プラズマカラム中の前記マクロ粒子を十分に蒸発させ、かつ、該プラズマのイオン化、イオン電荷及びイオン化フラクシオンを十分に増加させるように、前記照準線に沿うプラズマカラム中の電子に磁氣的にエネルギーを与える段階と、

(f) 前記エネルギーを与えられたプラズマのカラムを前記基板に衝突させて、実質的に前記マクロ粒子を含まず、かつ平坦で緻密なコーティングを前記基板上に形成する段階とからなり、

前記照準線に沿うプラズマカラム中の電子に磁氣的にエネルギーを与える段階が、少なくとも2つのコア部材を有する磁気回路によって部分的に行なわれ、

変化した陰極源物質を適合させるために、前記コア部材の選択を変化させる段階を更に含む、電気アーク蒸着を強化する方法。

【請求項7】

前記コア部材の選択を変化させる段階が、前記照準線の長さに沿った前記プラズマカラムと交差する磁界を有する磁気回路を形成するために複数のコア部材を選択的に提供することを含み、前記磁界の強度及び形状が正確に変化可能である、請求項6に記載の電気アーク蒸着を強化する方法。

【請求項8】

前記コーティング物質の陰極源がチタンを含み、

前記基板に衝突するプラズマカラム物質を実質的に完全にイオン化するように、前記アークスポットの電流密度とその動きを磁氣的に制御する段階と、前記プラズマカラム中の電子に磁氣的にエネルギーを与える段階とが協同して行なわれる段階をさらに備える、請求項6又は請求項7に記載の電気アーク蒸着を強化する方法。

【請求項9】

前記コーティング物質の陰極源が炭素基材物質を含み、

実質的に水素を含有しない炭素流が前記基板に衝突するように、前記アークスポットの電流密度とその動きを磁氣的に制御する段階と、前記プラズマカラム中の電子に磁氣的にエネルギーを与える段階とが協同して行なわれる段階をさらに備え、

それによって前記基板上にダイヤモンド様のコーティングを形成する、請求項6又は請求項7に記載の電気アーク蒸着を強化する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、蒸着装置、とくに物理的蒸着を行うためのプラズマ強化(Enhance)装置、つまり「プラズマガイド」に関する。

【0002】

【従来の技術】

Snaperの米国特許No. 3, 625, 848、Sablave 他1名の米国特許No. 3, 793, 179、Bergman 他1名の米国特許No. 4, 448, 799、Brandolfの米国特許No. 4, 485, 759は、それぞれの開示の限りで

10

20

30

40

50

は、本発明の原理を理解するのに役立つ。これらの米国特許は、以下において引用されている。

【0003】

蒸着チャンバ内の基板表面にコーティング層を付着つまり蒸着させるための蒸着技術は長年にわたっていくつかの改良がなされて来た。プロセスの実行方法は多くの点で改良されては来ているが、蒸着における基本的な部分については同様である。通常、コーティングされる基板は蒸着チャンバに入れられ、このチャンバは典型的には希望の圧力にまで減圧あるいは加圧される。基板に蒸着されるコーティング物質はチャンバ内で造られるか、あるいはチャンバに導入される。プラズマの形態については、これはガス状蒸気と固形粒子を含むものとみなされている。プラズマはコーティング物質の原子、分子、イオンおよび分子群と共に、所望の反応剤と望ましくない不純物の原子、分子、イオンおよび分子群を含むと考えられる。コーティングプロセスつまり蒸着工程それ自体は、コーティングされる基板表面にプラズマコーティング粒子を凝縮させることによって行われる。

10

【0004】

一般的に、蒸着によるコーティングプロセスは化学的なものと物理的なものに分類される。通常、両方のプロセスは蒸着箱つまりコーティングチャンバを利用するが、このチャンバ内においてコーティング物質の「プラズマ」が作られ、基板に向けて射出され、基板に蒸着される。基板に付着するコーティングの用途と、基板の形状、材質は種々様々である。つまり、セラミックや陶器材料に対する装飾コーティングから、半導体チップの表面における回路形成用および切削工具や軸受け表面に形成する耐摩耗コーティングまでである。同様に、コーティング物質の物理的特性と性状も、導電コーティングから、半導体コーティングおよび電気絶縁体まで巾広く変動する。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

化学蒸着法

一般的に、化学蒸着というと、ガス状の反応物質 (reactive gaseous elements) が蒸着チャンバに導入されて反応し、コーティング用のプラズマをなす気体化合物発生させる方法を指す。この場合の蒸着チャンバは、蒸着工程の開始前に減圧されて、不純物が追い出される。しかし、通常は、化学蒸着は大気圧あるいは正圧 (大気圧以上) で行われる。また、典型的な化学蒸着法によれば、プラズマ粒子は一般的に、反応源から基板まで直線あるいは見通せるライン上を飛ぶわけではない。

30

【0006】

物理蒸着法

これに対し、物理蒸着法は一般的に、蒸着チャンバを事前に真空にしておき、蒸着プロセスの工程中においては、負圧を維持する必要がある。通常、蒸着されるコーティング物質の少なくとも一部は、非気体状で蒸着チャンバ内に存在する。このチャンバを真空にする前に、通常は固体状源物質はエネルギー刺激によって、固体源物質からコーティング物質の蒸気状プラズマに変換される。コーティング源物質は一度プラズマに変換されてしまうと、チャンバ内の反応ガスあるいは他の元素と結合してコーティング用組成物と粒子を形成し、その後、これらは基板に蒸着される。典型的には、コーティングプラズマは、原子、分子、イオン、イオン化分子、および分子群を含む。蒸着プロセスはプラズマ粒子と基板表面との間のイオン吸着を行わせることにより強化できる。

40

【0007】

物理蒸着法にはいろいろな種類があるが、その分け方は源物質を蒸発させる方法によって決まる。固形のコーティング源物質を気体 / 蒸気プラズマに変換するのに最も頻繁に用いられる物理蒸着法は、(a) 抵抗つまり誘導加熱、(2) 電子ビームつまりイオンボンバードメント、および(3) 電気アークである。

抵抗および誘導加熱法を用いると、コーティング源物質は外部熱源を用いて、あるいは高電流をコーティング源物質に流すことにより融点にまで加熱される。源物質、あるいはその一部は先ず溶液状態になり、ついで気体になりコーティングプラズマを形成する。この

50

技法は、ハイブリッド回路基板に薄膜のパターンを蒸着し、半導体チップ表面に連結パターンや層を形成するのに用いられて来た。

電子ビームとイオンボンバードメント法の場合、高エネルギーの電子および（あるいは）イオンビームを固形のコーティング源物質に打ちつけることによって、源物質の熔融池ができる、かような方法の場合、固形源物質は通常、「ターゲット」と呼ばれるが、このターゲットに向けて電子および（あるいは）イオンが加速される。電子および（あるいは）イオンを打ちつけることにより、十分な運動エネルギーがターゲットの源物質に与えられ、原子、イオン、分子、イオン化分子そして分子群が、コーティングプラズマの形態でターゲットの源分子から離脱する。この物理蒸着法は切前具のような大型の工具をコーティングするための抵抗誘導加熱法より実地的であるが、ターゲット領域に向けて電子ビームおよび（あるいは）イオンビームを流すのに必要な装置は高価である。上述の2種の物理蒸着法によって得られるコーティング用プラズマ分子のエネルギーレベルは、比較的低い。

10

【0008】

電気アークによる物理蒸着

本発明は、3番目に挙げた物理蒸着法に関するものである。つまり、陰極アーク蒸着とも呼ばれる、電気アークによる物理蒸着法に関する。各種の電気アーク蒸着法が、次の米国特許公報に開示されている。Snaper USP No. 3,625,848、Sablave 外1名の USP No. 3,793,179、Bergman 外1名の USP No. 4,448,799、およびBrandolfの USP No. 4,485,759。

20

【0009】

電気アーク式物理蒸着法の場合電気アークが、典型的に陰極として機能するように電気バイアスされているコーティング源物質と、この陰極から離隔する陽極との間にとばされ、保持される。アークによって始動されるトリガ物質が、陰極源の近くに配置され、陰極に対して正バイアスされる。トリガ物質 (element) は瞬間的に陰極物質の表面と結合可能となり、かくてトリガ物質と陰極の間に電流経路が形成される。トリガ物質が陰極源物質から離されると、電気アークが飛び、その後陰極とチャンバの陽極との間に維持される。この電気アークは高電流、つまり典型的には30から数百アンペアのレベルをもち、コーティング源物質を蒸発させるエネルギーが得られる。アーク終端は陰極表面に見ることができ、アークはこの場所で陰極と接触する。これは通常、「陰極スポット」と呼ばれる。1つあるいはそれ以上の陰極スポットが、同時に陰極表面に存在することがある。その個数は、アーク電流によって決まる。この陰極スポットは源物質の表面を横切ってランダムに動き、コーティング源物質をコーティングプラズマに瞬間的に蒸発させる。通常、プラズマは原子、分子、イオン、分子群を含んでおり、イオン化された中性分子を含むこともある。電気アークによって形成されたプラズマ粒子は一般的に、他の物理蒸着法によって得られる場合により十分高いエネルギーレベルで、固形源物質からはなれる。この電気アーク法は、コーティング用途とくに、切削具、軸受、歯車などの表面に耐摩耗コーティングを経済的に形成するのに便利であることが判明している。

30

【0010】

電気アーク式蒸着装置の陰極に対してしばしば用いられるコーティング源物質に、チタン Ti がある。チタン源物質を用いる場合、窒素 N のような反応ガスがしばしば、チタン源物質の蒸発中に蒸着チャンバ内に導入される。窒素ガスはチタンと反応し、チャンバ内のコーティングプラズマは Ti, N₂, TiN を含む。TiN は、金色のコーティングを形成するが、これは切削具などに高い耐久性のコーティングとなることが判明している。

40

【0011】

他の望ましい陰極物質は黒鉛であって、これは炭素 C プラズマを生じ、蒸着されるとダイヤモンド形のコーティングを形成する。化学蒸着法は、かようなダイヤモンド形コーティングを作るのに用いられるが、このシステム内に存在する水素 H は注意深くコントロールして、コーティング膜の構造内の望ましくない炭化水素の形成を排除あるいは最小にする必要がある。電気アーク式蒸着法の場合、システム全体を真空にし、実質的に無水素状態

50

にし、制御された圧力による水素がシステム内に射出される。しかし、この電気アーク式物理蒸着法によって均質で滑らかな炭素コーティングを形成することは比較的むずかしい。というのは、電気アークが炭素陰極の定点に固定されて、望ましくない大粒子（マクロ粒子）の炭素陰極がコーティングプラズマ内に離脱してしまうというからである。

【 0 0 1 2 】

すべての蒸着コーティング法において、コーティング品質を劣化させるような大粒子が含まれてない、滑らかで、均質の膜を基板に形成することが望ましい。このような目標を電気アーク式蒸着法で達成することは、他の物理蒸着法の場合よりむずかしい。というのは、アークに用いられる高エネルギーレベルの入射をコントロールすることが困難であり、蒸着チャンバ内にアークエネルギーを存在させると、装置と工程を他の物理蒸着法に利用できなくなり、利用できたとしても効率が低下するからである。大粒子を「シールド」する試みがなされて来たが、かようなシールド法はあまり効果がない。コーティング物質の一部がシールドに入ってしまう、さらにこのシールドはコーティング物質が沈積された段階で定期交換しなければならないからである。

【 0 0 1 3 】

当業者は、陰極源の表面上におけるアークおよび陰極スポットの動きをコントロールして、陰極の分解効率を最大にし、陰極源から生じるプラズマの均質性を高める必要性に気づいている。陰極源の望ましい蒸発表面上に陰極スポットを維持し、蒸発表面上の陰極スポットの運動パターンをコントロールするのに、磁界と電界が用いられることに当業者は気づいている。さらに、電界と磁界は、（１）コーティングプラズマ、とくにイオン化プラズマをコーティングされる基板に向け、（２）高レベルの蒸気イオン化を達成し、（３）蒸着速度を向上させる、のにも有効であることが物理蒸着業界では分かっている。しかし、従来技術によるいずれの装置と方法も、磁界と電界を用いた電気アーク式物理蒸着環境における上記特長のすべてを得られるようなものでなく、単独で、簡単且つ効果的そして実際のものではなかった。さらに、いずれの従来技術も、チタンや炭素のような異なる蒸着環境と条件を必要とする異なる陰極源物質に容易に適用できるような柔軟性をもっていない。

本発明は、上述のニーズと問題を同時にかつ確実に解決する簡単かつ効果的な、電子アーク式物理蒸着法を提供する。

【 0 0 1 4 】

【課題が解決するための手段】

本発明は、電気アーク式蒸着のためのプラズマ強化法と装置を提供する。このプラズマ強化装置は、プラズマによってコーティングされる基板にプラズマが達する前に、プラズマ源から生じるプラズマに作用するように定置される。プラズマ強化装置は、磁軸のまわりに配置されて第１開口を画定する磁石と、コア部材の軸線のまわりに配置され少なくともその一部が第１開口内に入っているコア部材とを含む。コア部材は第２開口を画定し、プラズマ強化装置は、蒸発した陰極源物質が第２開口を経て、蒸発陰極源物質がコーティングされる基板に向けて流れるように構成されている。望ましくは、プラズマはプラズマ強化装置を経て流れるようになされている。

【 0 0 1 5 】

本発明は、蒸着チャンバ内および（あるいは）そのまわりでプラズマ強化装置によって形成された電界と磁界を組合わせて利用し、陰極源から基板までのコーティングプラズマの発生と流れを直接的にコントロールするものである。本発明の主たる目的は、（１）陰極におけるイオン濃度を向上させて熱電子放射を増大させ、（２）陰極表面におけるアークを比較的低電流で安定させ、（３）今までむずかしかった物質、たとえば炭素、高融点金属、ドーパセラミックスの蒸発を助長し、（４）陰極から大粒子放射を減少させることにある。さらに本発明は、実質的に水素を含まないダイヤモンド状膜を基板上に電気アークで蒸着させるコーティング法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明は、源物質と基板との間にコントロール可能なプラズマ集束ゾーンを形成して、大

10

20

30

40

50

粒子のプラズマ流を除去し、このプラズマ流内のイオン化エネルギーを増加させ、密度が高く硬度も高く、そして接合力が大きなコーティング膜を形成し、蒸着中の反応作用を強化するものである。本発明はまた、プラズマ流の形状と方向のコントロールにおける柔軟性を高めて、基板に対する望ましい蒸着形態により正確に対応できるものである。

【0017】

【実施例】

図1は、本発明が用いられうる電気アーク式蒸着システムの全体を示す概略図である。いうまでもなく図1は、かようなシステムを略図的に示すだけであって、本発明の説明に用いるための電気アーク式真空蒸着システムの基本部分のみを示す。電気アーク式蒸着システムとその細部のくわしい説明は、S a b l e v e 他1名の米国特許No. 3, 793, 179、B r a n d o l f の米国特許No. 4, 485, 759、B e r g m a n 他1名の米国特許No. 4, 448, 799、およびS n a p e r の米国特許No. 3, 625, 848に書かれている。本発明を理解するのに必要な範囲内において、上記各特許の開示と説明を以下において引用している。

【0018】

図1において、10は真空蒸着チャンバを示し、これは第1壁チャンバ部分10aと第2壁チャンバ部分10bを有する。両部分は適当な方法(図示せず)で一体的に連結され、閉鎖された内部空間11を形成する。この空間が蒸着チャンバを画定し、このチャンバ内において基板にコーティングがなされる。12で略示する真空引きシステムは内部空間11と出口11aを経て連通し、当業者によく知られているようにチャンバは適宜真空になされる。蒸着工程のいろいろな段階において反応ガスあるいは不活性ガスを内部空間11に挿入するための適当な手段は、全体を13で示され、入口11bを経て内側空間11と連通する。ここには図示も説明もしていないが、内部空間11に開口する他の形式の入口と出口を設けてもよい。

【0019】

図1において「陰極」と呼ばれるコーティング物質源15は、蒸着コーティングプロセスのためのコーティング蒸気つまり「プラズマ」の素となり、且つアーク発生装置の電極のひとつである。電気アーク式蒸着システムにおけるコーティング物質の源は、固体のチタンのような、物理的な質量を一般的に示す。源物質の形状は、例えば円筒形、矩形、不整形などに変えてもよい。源物質の種類もまた、導電体、半導体、絶縁物など大巾に変え得る。本発明の好適具体例においては、この源物質はチタンである。チタン源15は、図1において16で全体が示される適当な取付手段により蒸着空間11内におかれる。この取付手段16の少なくとも一部はチャンバ壁を貫いて大気に出ている。図1における取付手段16は第2チャンバ壁部分10bを貫通して突出している。電気アーク式蒸着プロセス中に陰極を通る電流は高レベルにあるので、陰極は極めて高温になり、通常は外部から冷やす必要がある。かような冷却は、図1における略図で示す水貫流システム17で通常は行われる。このシステムは、流路18を経て、陰極取付装置16と連通している。全体を19で示す適当な真空シールと電氣的隔絶手段があるので、蒸着空間11内の真空が保持され、陰極源15は蒸着チャンバ壁部10aと10bから電氣的に絶縁される。

【0020】

このシステムの電気アークエネルギーを発生させ維持させるための、図1で「陰極パワー」と示される主DC電源は20で示される。電源20の負端子は、信号流路21によって陰極取付手段16を経て陰極15に電気接続される。電源20の正端子は、信号流路22によって壁チャンバ部分10aに直結される。

【0021】

チャンバ11内のコーティングされる物体は、通常基板と呼ばれ、全体は図1において26で示される。基板はチャンバ内に適宜担持され、基板バイアス供給機能ブロック27と信号流路28とによって略示されるように、電気バイアスをかけられることもある。基板26はまた、適当な加熱手段(図示せず)によって加熱してもよい。いうまでもなく、図

10

20

30

40

50

1において陰極、陽極、および基板などのコンポーネント間に図示される相対間隔は、略図的なものであって、実際のシステムにおける実寸法を表すものではない。

【0022】

アーク生成トリガ組立体は30で略示される。このトリガ組立体は任意の適当な構造のものでよい。たとえば、米国特許No. 4,448,799に開示される空気作動トリガ装置、あるいはその他、陰極15と壁チャンバ部分10aとの間にアークをとばす機構が採用できる。陰極表面15aにアークを生成するための電力は、通常は抵抗32と信号流路33を通して、電源20の出力端子からトリガに供給される。信号流路33は全体を34で示す絶縁シール部材を介してチャンバ壁10bを貫通している。アーク生成ワイヤ部材が陰極15の上表面15aに係合するとき、電源20の正出力端子から、抵抗32、信号流路33、アークトリガワイヤ30a、陰極15、陰極取付手段16を経て、電源20の負出力端子に戻る電気閉回路が形成される。トリガ30が機能して、ワイヤ部材を上昇させ陰極源15の上表面15bとはなすと、上記ワイヤと陰極表面15aとの間の電気回路は開かれ、電気アークが両者間のギャップをジャンプし、陰極表面15aに電気アークが発生する。排気されたチャンバ11内の電気アークは発生するとすぐ源15とチャンバの陽極部との間に飛び、その後電源20によって維持される。いうまでもなく、トリガ組立体30への電気供給法は当業者が知るようにどんな方法でもよく、図1はその概念を示すにすぎない。

【0023】

上述した電気アーク経路には、通常30A以上の高電流が流される。アークに高エネルギー電流が流れていることは、陰極表面15aに明るい輝点ができるので分る。このとき、陰極物質は、図1において全体を40で示すコーティング蒸気つまりプラズマを形成する。陰極表面から解放された物質は通常、陰極源表面15aから外向きに放出される。基板26は、当業者には周知のようにコーティング蒸気40を遮断して、適宜取付けられ（あるいは）バイアスされ、これにより基板26はコーティングされる。

【0024】

プラズマ強化装置

本発明は、チタン陰極15と基板26との間に設けられた空間11を有するプラズマ強化装置50（ここではプラズマガイドとも呼ばれる）を提供する。当業者は公知のように、プラズマ強化装置50は、プラズマガイド50が陰極から離脱するプラズマに作用するように位置する限り、空間11内にすっぽり入っている必要はない。この点について、プラズマ強化装置それ自体は、空間包囲体の一部として機能する。

【0025】

図2に示されるように、プラズマ強化装置50の好適具体例は、共に鋼製ケーシング53内に收容された磁気コイル51と冷却ジャケット52を含む。磁気コイル51は、それぞれ絶縁ポート59aと59bを経て信号流路58aと58bにより、全体を「磁力と呼ばれる電源57に作用連結される。磁力57が作動すると、電流は磁気コイル51を流れ、後述するように電界と磁界を発生させる。

【0026】

冷却ジャケット52は含まれる方が好ましいが、本発明は必ずしもそれに限定されるものではない。冷却ジャケット52が設けられる場合、それは、冷媒流路58を経て適当な冷却手段57に作用的に連結される。この流路58は図1に示すようにチャンバ壁10a内の絶縁ポート59を貫通している。プラズマ強化装置のための冷媒は陰極については水が望ましい。

【0027】

本発明の好適具体例において、ケーシング53とその内容物、すなわち磁気コイル51と冷却ジャケット52の形状は、陰極軸線と大体において同軸関係にある円筒シェル状であって、図12と図2に示すようなコイル内径 R_2 を有する。けれども、本発明は如何なる特定形状のプラズマ強化装置によっても、および採用される形状の種類の特定数によっても限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0028】

さらにプラズマガイド50の有するコア部材60のコア外径はR2であって、コイル内径R₂のケーシング53内に入る。コア部材60は、半径25.4mmの開口64を画定し、この開口64を通してプラズマ40の大部分が進む。このコア部材は、用途に応じて各種の材質、磁性および非磁性材料から作れる。プラズマガイド50の好ましい軸方向厚さは75.0mmである。繰り返すと、当事者には明らかなように、本発明は丸穴を画定する丸コアに限定されるわけではなく、各種形状でもよく、特定用途に望ましいものなら如何なる形態でもよい。

【0029】

好適具体例によると、コア部材60は、軸方向厚さが約40mmの第1円筒シェル61と、厚さが約28mmの第2円筒シェル62とを有する。これらの第1および第2円筒シェル61と62は、セラミックスペース（図示せず）によって離脱され、協働して、円筒シェル空間63を画定する。両者間の軸方向厚さは、約7mmである。この好適具体例におけるコア60は、シェル61と62およびスペース（図示せず）を含んで、摩擦ハメコミにより磁気コイル51に取り付けられる。当業者に明らかなように、上記機能をもっていればどんな種類のものでよい。コイルの内径は、コアの外径より大きくしてもよい。

【0030】

当業者に明らかなように、本発明は、電子磁石51の代わりに、永久磁石を採用してもよい。事実、永久磁石は最適磁界強度が特定できる限り採用できる。つまり、永久磁石を採用することにより、コントロールを必要とするプロセスからパタメータを除くことが出来る。コア形状の永久磁石は電子磁石とコアの代わりに用いられる。

【0031】

70アンペアに達する電流が磁気コイルを貫流すると、磁気コイルの軸線上で計測して1500ガウスの最大磁界強度が発生する。得られる磁界は図3に示されているが、放出される正味のプラズマ流40は図2に示される。プラズマ40は、「焦点ゾーン」44に集束されるが、これは空間63で境界付けされ、プラズマ強化装置50の軸線に沿って伸びる。プラズマ流40の集束つまり焦点合せの効果は、くわしくは後述する。

【0032】

第1コアとチタン陰極についての実験結果

窒素雰囲気中でチタン陰極を用いた場合、上記好適具体例によって形成された装置（図2を示す）は、ラングミューア探針実験システム内で機能した。基板は、チタン陰極の面に対して同軸配置され、375mm離された。直径12.7mmの基板は、セラミック取付具内におかれた。11.87mmの穴をもつ厚さ1.2mmの接地シールドが、基板の前1.0mmの箇所には置かれた。

【0033】

プラズマ反射は、陰極の前375mmの箇所に対称軸と交差するように設けられた観察管を用いてモニタされる。プラズマ放射からの光は、石英窓、石英光ファイバケーブルを経て、0.5mエバート形ジャレル・アンジュ走査モノクロメータの入力スリットに伝達される。モノクロメータは、230~290nmの範囲で0.1nm以下の分解能をもち、角度4°までに有効である。基板に対する蒸着速度は、20mgの繰り返し性をもって微量天秤を用いて測定された表面の平均粗さあデクタック輪郭メータで計測された。

【0034】

最初、電流は、890ガウスの磁界強度、20mトルの窒素圧力、40Aの陰極電流、-80ボルトの基板バイアスを生成するように決められた、従来法によるアーク実験のため、プラズマガイドが除かれ、陰極と基板までの距離は300mmであった（これは、プラズマガイド50の長さと同じである）。

【0035】

基板電流は、この基板に印加された電圧の関数、および磁界強度の関数として決められたが、その結果を図6に示す。同様の条件下の従来のアーク電圧・電流曲線もまた参考のために示されている。図6において、負電圧によって集められた正イオンは、正電流として

10

20

30

40

50

示され、正電圧によって集められた電子は、負電流として示される。いうまでもなく、正イオン電流は負電圧で飽和する。飽和したイオン電流は、電界強度が約 890 ガウスになるまで殆ど直線的に増えていく。890 ガウス以上になると、飽和イオン電流は大体一定となる。当業者には明かなように、図 6 の実験結果によりプラズマ強化装置を採用することでプラズマはより多く、より高エネルギーレベルで発生する。この点については後述する。

【0036】

負バイアスで集められた飽和電流は主として、プラズマを基板からはなすシースに入る窒素イオンとチタンの束によって生じる。プラズマ光システムに磁界を用いることにより、当業者ではすでに知られているように、イオン束レベルにすばらしい効果が現れる。イオン束の増加は、電子衝撃イオン化現象によるイオンの生成とプラズマ焦点合せの結果である。磁界において電子が凝集し、且つ運動しているので、電子衝突の可能性が増大する。当業者には明かなように、電子粒の非弾性的衝突の可能性は磁界強度の 2 乗に比例する。もしこれらの衝突のエネルギーが十分であると、電子流の励起と分離、そしてイオン化がなされる。

【0037】

電子エネルギーは、公知の計算法によって、イオン飽和前の負電位領域における正電流から計算でき、電子温度は、下の表 A に示される。

表 A

磁界 ガウス	kT_e (eV)	$(\times 10^{10} \text{ cm}^{-3})$	V_f (V)
0	2.5 ± 1.5		1.0 ± 0.4
335	6.0 ± 1.5	$.80 \pm .15$	5.8 ± 0.4
670	10.0 ± 1.5	$1.01 \pm .26$	8.9 ± 0.4
890	12.0 ± 1.5	$1.48 \pm .32$	5.5 ± 0.4
1450	25.0 ± 2.0	$1.66 \pm .32$	2.5 ± 0.4

【0038】

上の結果から、電子温度は、1450 ガウスにおける最大 25 eV まで磁気強度と殆ど直線的に上昇することが分かる。下の表 B は、この実験におけるプラズマ種のイオン化と分離スレッシュホールドエネルギーを示す。

表 B

種	イオン化スレッシュホールド (eV)
N ₂	15.6
Ti	6.8
N	14.6
	分離エネルギー
N	9.9

【0039】

これらの結果から、磁界強度が強いときの電子は、エネルギーが十分大きいので他の種を分

離し、イオン化することが分る。ここにおいて計算される電子温度は、基板に対して垂直に移動する基板の周辺における電子のものである。プラズマガイド内で陰極により近い電子は、より高い温度をもつ。これは、この領域から出るプラズマ放射の強度から分る。

【 0 0 4 0 】

表 A はまた、磁界強度の関数としての浮動電位 V_f と、プラズマ濃度 n とを示す。このプラズマ濃度は、電子温度 $K T_e$ 、飽和イオン電流、各イオンの平均電荷から計算された。浮動電位は直接測定され、プラズマ電位の概算値は、当事者に明らかなように、負電流曲線の飽和点から算出する。

放射スペクトルは、波長範囲 $230 \sim 900 \text{ nm}$ にわたってプラズマ内に存在する種を検知し、特定するのに用いられる。特定波長の光強度は、特定の電子あるいはイオンの存在と強度を正確に示す。プラズマ放射は、ラングミュア探針がなくとも、同じ距離でモニタされた。測定は、磁界強度および窒素圧力の関数として行われた。図 7 に示される結果から、イオン化され励起されたチタンと、イオン化され励起された分子と電子窒素がかなりの量存在することが分る。これは、従来のアーク方法、つまり分子窒素の放射強度が比較的強く、原子窒素放射は全く存在してない場合と大きく異なる。

【 0 0 4 1 】

崩壊する Ti , Ti^+ , N_2 , N_2^+ , N , N^+ 種からの放射が認められた。 Ti^{2+} および N^{2+} 線からの放射は特定されなかった。図 7 は、放射強度の変動を示すが、磁界強度は Ti , Ti^+ , N_2 , N_2^+ , N , N^+ 線に対して最大であった。すべての線は、磁界強度の影響を強くうけた。図 7 から分るように、窒素種の放射強度と磁界強度との間の関係はとくに大きい。磁界強度に対して一次関数式に近い関係で増大する N_2 , N_2^+ , N , N^+ 放射が存在するので窒素の衝撃励起、分離、イオン化が発生する。これら放射に対する励起スレッシュホールドはそれぞれ 11.1 , 18.7 , 12.0 , 20.7 eV である。電子温度の推定は、ラングミュア探針実験で行われるが、この結果でこれらの励起スレッシュホールドを電子温度がこえたことが分る。

【 0 0 4 2 】

N_2 , N_2^+ , N , N^+ を含むすべての窒素放射は、 $900 \sim 1200$ ガウスの磁界強度範囲にピークをもつ。 N_2 放射強度の急激な低下と N_2^+ 放射強度の飽和は、 N_2 が殆ど完全に分離しイオン化することの結果であることが多い。これらの放射の特徴はまた、同じ条件においてタングミュア探針実験について述べたイオンの挙動と電子飽和電流とも関連する。飽和電流は増大する磁界強度に対して一次関数的に増加し、 $900 \sim 1200$ ガウスの同じ磁界強度範囲においてピークが来る。

【 0 0 4 3 】

Ti^+ , Ti 放射線は図 7 の示すように、 335 ガウスまで急速に増大し、その後放射は平らになる。 0 から 335 ガウスまで、チタン放射は殆ど直線的に増加するが、これはプラズマ集光と電子衝撃イオン化現象によるものである。チタン放射線は 335 ガウスにおいて急に飽和するが、これは、チタンのイオン化スレッシュホールドに近い約 6 eV (前に述べた実験結果参照) の電子温度と関連する。チタン放射線の急激な飽和はチタンの完全なイオン化の結果と思われる。強度が低い場合のイオン化チタン放射線の挙動と似ている励起チタン放射線の存在は、後述の 3 個体電子再コンビネーションに多分にその理由がある。

【 0 0 4 4 】

図 8 は、図 7 に示す場合と同じ放射線に対して一定の磁界強度、 890 ガウスにおける窒素圧力と放射強度の変動を示す。このグラフの特徴は、従来のアーク (磁界強度は 0) によってえられる特徴と似ている。最も顕著な差異は、窒素放射線の強度が大きい点である。 0 から 15 mT までの間、窒素とチタンの放射が増大するが、この結果、 Ti^{n+} , $N_2 \cdot Ti^{(n-1)+} \cdot N_2$ 型の電荷交換反応に貢献する。

【 0 0 4 5 】

いうまでもなく、 15 mT 以上における N_2 放射の強度の急激な現象が起こる原因は、 Ti^{2+} 種の初期高エネルギーが窒素との衝突時に失われて、この反応に必要な分、

10

20

30

40

50

つまりスレッシュホールドエネルギーは 14.0 eV 以下に低下するからである。 Ti^+ から Ti への反応は、 32.3 eV という極めて高いイオンスレッシュホールドエネルギーを必要とするため起こりえない。

【0046】

15 m トール以上の範囲においては、 Ti^+ と Ti の放射の挙動は、3 個体反応 $\text{Ti}^{n+} + \text{e} = \text{N}_2 \rightarrow \text{Ti}^{(n-1)+} + \text{N}_2$ に貢献する。この反応の実現性は、窒素の凝集が上昇するにつれて向上する。これは図8において、 Ti^+ の低下、 Ti 放射の上昇、両種の 40 m トール以上における低下によって示される。

【0047】

これらの結果と観察により、強化されたアーク装置の磁界において電子粒が衝突すると、チタンと窒素のかなりの励起、分離、イオン化が生成することが分かる。非弾性の電子粒衝突に加えて、従来のアークに典型的な電荷変換と3 個体反応がさらに発生する。ラングミュア探針と放射スペクトルから得られた結果、およびその論理的解釈に基づく、窒素イオン対チタンイオンの数密度と、基板に対するイオン束と窒素イオンの最終的貢献は大きなものであることが判明する。これは、基板上の電流に対する窒素イオンの貢献が極めて少ない従来のアーク法と好対照をなす。

【0048】

最後に、ここにおいて研究された N_2^+ , N_2 , Ti^+ , Ti 線の放射強度を直接比較すると、従来のアークシステムにおける放射はそれぞれ、同一の比較条件下で、強化アークシステムにおける放射のわずか $2, 3, 1, 3, 25, 11\%$ であることが分かった。これは、チタンと窒素の励起とイオン化の増大は、強化されたアークシステムにおいて発生するという結論を導くものである。

【0049】

基板上に蒸着されつつある蒸気は、公知のイオン排除法を用いて 100% イオン化されたものであることが見い出された。基板に衝突する蒸気のイオン化部分は、イオンの排除中における蒸着速度と、イオン蒸着が可能のときの蒸着速度とを比較することにより決められる。図7と図8はいくらかの量の窒素原子とチタン原子が蒸着プロセス中に存在することを示しているが、それは集束ゾーンでも、基板でもないと考えられる。むしろ、ある程度限定された粒子の「再コンビネーション」が、プラズマ流の集束ゾーンと基板との間で起きるようである。

【0050】

イオン蒸着は、30分にわたって 890 ガウスの磁界強度があるときになされる。イオン排除蒸着は、同じパラメータにおいてなされたが、透明度 0.903 スクリーンを基板の前に置き、 -100 V のバイアスをかけイオンを集めると蒸着は起らなかった。ワイヤのまわりにドバイシース (Debye sheath) を設けると、スクリーンのイオン停止力は向上した。基板はまた、 $+30 \text{ V}$ のバイアスをかけられたが、この結果、スクリーンを通過したすべのイオンははじきとばされた。

【0051】

イオンが蒸着から排除されると、質量は増えない。蒸着膜内に含まれる中性大粒子束は計測出来なかった。従来のアーク法におけるイオン化率は $68 \sim 83\%$ なので、主として大粒子が蒸着されたことが分かる。イオン排除蒸着条件下では質量増加はないので、強化アークプロセスにおいては 100% の蒸気がイオン化されたという結論に達する。

【0052】

1 イオン当たりの平均電荷は、 $2.08 \pm 0.28 \text{ e}$ であることが判明した。1 イオン当たりの平均電荷は、蒸着速度と基板に集められたイオン電荷量から決められる。蒸着速度は、 3.23 cm^2 の蒸着面積を露出するよう取付具にクランプされた基板の単位面積当たり、毎秒得られる質量によって計測される。ガス散乱により、この面積は 20 m トールにおいて約 3.53 cm^2 に増える。

【0053】

集められたイオン電荷は、蒸着において用いられたものと同じパラメータに対するラング

10

20

30

40

50

ミューア探針システムから得られたイオン電流強度のある値を用いて決められた。基板温度は、蒸着中において220以下であった。フィルム中の窒素とチタンの原子比は、XPSを用いて決められた。

【0054】

イオン当たり平均電荷は、フィルムに対する窒素質量の貢献はイオン化された粒子窒素（すなわち、フィルムを形成するイオン束は、チタンイオンと共に窒素イオンを含む）からのものであると仮定して決定される。これは、窒素イオン貢献は無視できるものと仮定して1イオン当たりの平均電荷が決められる従来のアーク法と対比される。上述の実験において、窒素イオン貢献がもし無視されると、1イオン当たりで計算された平均電荷は殆ど300%増大する。窒素束はまた、イオン化粒子窒素からくるものと推定される。もしイオン化された窒素束が10%イオン化された電子窒素（放射スペクトルの結果を考慮した妥当な数値である）より成るとすれば、1イオン当たりの平均電荷は1.79eに低下する。

10

【0055】

到着する1原子当たりの平均電荷もまた、イオンの基板に対する粘着係数の積によって決まる。0.9±0.1の粘着係数が用いられるが、これは、高い親和力をもつ、低エネルギー金属原子衝突面の場合である。強化されたアークシステムにおいてイオンを加速し、窒素イオンを衝突させると、粘着係数がいくらか低下する。1イオン当たりの平均電荷の計算に間違いがあると、粘着係数と正規組成(stoichiometry)に不確定要素が増す。

20

【0056】

20mトルにおいて従来のアーク蒸着法を用いると、1イオン当たりの平均電荷は約1.6eになる。本発明において2.08eが達成されると、イオン化レベルが上昇し、強化アークシステムにおけるイオン化パーセントが高められる。このことはまた、距離が約2倍になり、従来のアークデータを決定するのに用いる陰極電流の半分であることが判明した。同様のパラメータの場合は、ここにおいて計算されたイオン当たりの平均電荷はさらに増加すると推定される。

【0057】

図9は、磁界強度の関数として、基板上に蒸着されたコーティングの表面粗さの変動を示す。磁界強度の零値は、従来のアークシステム（すなわち、プラズマ強化装置ではない）によって得られる。高速度鋼製基板（約150オングストロームにまで研磨仕上げされている）が、陰極の前方225mmの位置におかれ、フィルムは15分間蒸着される。平均の平面粗さは、フィルム蒸着の前とあとで測定され、差異が図9にプロットされている。

30

【0058】

図9から明らかなように、平均表面粗さは、磁界強度1450ガウスにおいて最少80オングストロームにまで急激に低下する。1450ガウスで蒸着されたフィルムの表面をSEM分析した結果、殆ど大粒子は認められなかった。同様に、890ガウスで蒸着されたフィルムの大粒子もまた殆どなかった。890と1450ガウスで蒸着された試片の場合、表面粗さの平均値がわずかに上昇した。つまり、顕微鏡写真でみると、小さなしわが認められるが、これは主としてイオンボンバードメントによるエッチング効果によるものである。これは、磁界中におけるイオンのホール加速を示す。

40

【0059】

強化アークシステム中の大粒子が減少し、零になると、1ないし4或いはそれ以上の効果が現れる。ひとつの効果は形状にあるが、これは当業者によって以前から知られていたものである。55°以下の角度で強化アークシステムの陰極の表面から離脱する大粒子は、プラズマガイドと衝突し、大部分の大粒子は30°以下の角度で陰極から離れる。大粒子の『シールド作用』は、本発明の構造に固有のものであるが、本発明の効果は主として、プラズマ流を集中させることにより大粒子を排除できるということである。つまり、本発明は、大粒子を『リサイクル』する。

【0060】

50

第2の効果は、本発明によって強化された磁界におけるアーク電荷が変動することによって得られる。プラズマ強化装置は磁界を生成するので、アークは陰極表面上を急速移動し易くなり、この結果、大粒子の源である、陰極上のアーククレータのまわりの溶融領域の大きさが大巾に減少する。アークを多数の陰極スポットごとに分割する作用が強化磁界内に発生し、この結果電流強度が低下し、陰極表面の溶融現象は、低下する。強化アークシステムに用いられる陰極の表面をSEM分析すると、従来のアークシステムに用いられる陰極と関連して、溶融面積が大巾に減少し、平均のクレータサイズは小さくなることが分かった。

【0061】

第3の効果は、窒化物の表面をもつ陰極の『有毒化』の結果として生じる大粒子は数も少なく、サイズも小さくなる。すなわち強化アークシステムにおける陰極近辺に多数の窒素イオンが生成され、集合しているので、陰極表面は窒化し易くなる。これは、従来のアーク法の陰極に比し、強化アークシステムに用いられてのち陰極の黄色化が進むことによって分かる。

【0062】

第4の効果は、大粒子が電子と衝突することにより、大粒子が蒸発する結果得られるものである。プラズマ強化装置によって生成された集束ゾーンの高エネルギー電子状態は、磁界強度の増大を伴う大粒子の大巾減少を説明するものと考えられている。

【0063】

本発明の強化プラズマ光学システムにより、蒸着工程中にTiNフィルムに衝突するイオン束のエネルギーとイオン化が促進される。この装置の強力に集束した磁界内で高エネルギー電子と非弾力的に衝突すると、励起およびイオン化した種の濃度が増加する。窒素の分離とイオン化およびその結果としての窒素イオンのプラズマ束への貢献は、とくに明らかである。基板におけるイオン当たりの平均電荷は、従来のアーク法以上に増大して約2.1eになる。蒸気のイオン化部分もまた、集束ゾーン内および基板の周辺では100%に増加する。つまり、基板において得られる質量に対する大粒子の貢献と中性蒸気は、測定してみたら零であった。したがって、蒸着されたフィルムには大粒子は殆どなかった。

【0064】

プラズマ強化装置の他の具体例

図4は、本発明の原理によるプラズマガイド50'の他の具体例を示す。図4のプラズマ強化装置50'は、コア80の代わりにコア60を備えた図2の装置と細部まで似ている。磁気コイル51'は、半径R3'が45mmで軸方向厚さが100mmの外側コイルをもつ。コア80は複数の筒状シェル81a~81eを有する。各シェルの軸方向の厚みは約0.5mmである。それぞれの円筒シェル81a~81eは、セラミックスペース（図示せず）に乗って、円筒シェル空間82a~82cを画定する。各空間の軸方向厚さは、約12.0mmである。この特定具体例の場合、シェル81a~81eとペース（図示せず）を含むコア80は、ボルト（図示せず）で磁気コイル51に取り付けられる。

【0065】

磁気コイル51に電流が通ると、図5に示す磁界が生じる。正味のプラズマ流40'は、図4に示されるコア80の作用効果により、『より長い』軸方向焦点ゾーン44'を有する磁界が生成され、このゾーン44'を通してプラズマ流40'が進む。プラズマ40の一般経路を画定する『パスライン』40a'と40b'は、コア80によって形成された『有効磁界』を示す。

【0066】

プラズマの蒸発、変換、蒸着に加えて、本発明は多様なコア形態の選択と代替を可能とする。かくして、各種蒸着用途と広範囲の各種源物質の採用を可能とするいろいろな大きさ、形状、軸方向焦点距離の磁界が得られる。第1コア60はチタン陰極15と関連的に用いるのに適しているが、これと同様に、第2コア80は以下に述べるように黒鉛陰極75と関連的に用いるのに適している。事実、下記の方法で第2コア80を用いると、炭化水素の殆どないダイヤモンド状のコーティングフィルムが得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

第 2 コアと黒鉛陰極の実験結果

制御された水素分圧雰囲気下で黒鉛陰極を用いる場合、実験は、上記好適具体例（図 4 参照）によって構成された装置を用いて実施された。高純度の黒鉛陰極は下記特性を有する。

グレード：p o c o S F G - 2

密度：1 . 8 グラム / c m ³

細孔サイズ：0 . 2 μ m

粒子サイズ：1 μ m

純度：5 p p m

10

【 0 0 6 8 】

陰極 7 5 は、直径 9 0 m m で軸方向厚さ 1 0 0 m m の磁気コイル 5 1 に対して同軸配置されている。磁気コイル 5 1 に供給される直流をコントロールすることで、0 ~ 1 0 0 0 ガウスの強度を有する軸方向磁界が生成される。磁力線の形と外辺効果は、プラズマ強化装置 5 0 ' の内部におかれた磁気コア片 8 1 a ~ 8 1 e によって最適化される。アーク蒸着中の作動真空は、1 0 ~ 6 トール程度である。水素とアルゴンのガスが、従来のタイランマス流量コントローラによって計量され、圧力は M K S バラトロン変換器によって測定され、基板温度は赤外線光学パイロメータを用いて測られる。

【 0 0 6 9 】

実験は研磨された高速度鋼、W C . シリコンから作られた基板に対して行われた。各試片は有機洗浄法により完全に脱脂された後、水冷されたステンレススチール製基板ホルダ上に押し付けられる。基板は、コーティング処理の前に、- 1 0 0 0 V のバイアス電圧で、1 0 分間約 1 0 から 1 0 0 m トールの分圧の水素 / アルゴン白熱放電に着火することにより、さらに洗浄される。このプラズマエッチング処理は、蒸着前の基板表面を調整して、炭素層の接着性を改良するのに大切であることが見い出された。炭素種が含浸された基板に対する高エネルギーによる予備ボンバードメントは、炭素フィルムを基板上に凝集させるという今までの問題を解決した。

20

【 0 0 7 0 】

炭素フィルムを生成するための従来の変形アーク源に用いられる蒸着条件は、表 C に要約されている。

30

表 C
黒鉛アーク蒸着の要約
実験条件

	変形アーク源	従来のアーク源	
	試片A	試片B	試片C
基板	HSS	シリコン	WC
蒸着電流I _c (A)	50	50	50
基板電圧U _s (V)	-50	-50	150
磁界B (ガウス)	500	500	0
使用ガス	Ar	H ₂	なし
コーティング圧	25mtorr	25mtorr	10-6torr
フィルム厚	2.5μm	1μm	0.5μm

40

【 0 0 7 1 】

50

コーティングの硬度はビッカース硬度計を用いて測定された。各種の基板に蒸着されたフィルムの接着強度はV T Tスクラッチテストで測定された。マクベスの測色計を用いて、蒸着された炭素層の光学的反射挙動がテストされた。炭素層の形態は、スキャニング電子顕微鏡を用いて観察され、その表面粗さはデクタク I I A 輪郭計で定量テストがなされた。フィルムの構造と化学的結合力は、ラーマン・フーリエ変換赤外線分光計を用いて分析された。

【 0 0 7 2 】

蒸着黒鉛陰極の効果を明らかにするため、チタン陰極を通常用いるものと類似の、従来のアーク法条件を用いて炭素フィルムを蒸着する最初の試みがなされた。アーク電流の強度は 5 0 A にセットされ、コーティング相における基板に対する D C バイアス電圧は、試片温度を 1 5 0 に維持するため約 - 1 5 0 V になされた。3 0 分の実験サイクル中、ガスサポートは用いられなかった。2 . 5 A の基板電流と、2 0 V の放電スペースを横切る電圧降下 U_c とが計測された。

10

【 0 0 7 3 】

今までの経験から明らかなように、炭素アーク放電によって陰極表面に『単スポット』が生成された。この外見上固定されたスポットは、陰極のエッジに沿って極めて緩慢、つまり 1 秒当たり 1 c m 以下の速度で移動する。さらに、放電によって放出された白光は極めて明るいものであり、基板への熱伝達はかなり大きい。炭素アーク蒸着によって生成されたプラズマ束は、イオン化の程度はかなり高くなり、最大 7 0 % に達する。これは、上記各結果と一致するものであって、イオン化の程度と陰極物質沸騰温度（炭素の場合は 4 5 0 0 K ）との間の相関関係を示す。当業者には明らかなように、炭素は 1 0 0 0 K 以下の温度において負抵抗を示すが、陰極におけるアークの運動は緩慢であり、アークは炭素抵抗が最少になる場所に優先的に位置する傾向があることが分かる。この特徴により、アークは不安定になり寿命は短くなるので陰極をしばしば再トリガしなくてはならなくなる。上述の効果により、多数の白熱炭素粒子が発生し、イオン化されたプラズマ流と同時に放射される。予想通り、炭素源から 1 5 0 m m の位置に保持された H S S 基板の粉状黒鉛コーティングの接着力は、極めて弱かった。フィルム表面を S E M 観察するとかなりのキズがあったが、その理由は従来のアーク蒸着法が不安定であり、その結果大粒子が放射され、蒸着の品質が低下する点にある。

20

【 0 0 7 4 】

プラズマ強化装置 5 0 の磁気コイル 5 1 によって磁界ができると、陰極のアーク点の不規則曲線はもはや表示されない。このアーク点は、炭素陰極の表面中芯に寄っていくように見えるが、この中心において、磁界の力線は陰極に対して殆ど垂直をなし、その軸方向成分 B_z は最大になる。しかし、1 0 ~ 6 m トールの残留真空状態の下では、アーク放電は依然として不安定であり、陰極の点は磁界の強度が数百ガウスをこえると消える。極めて安定した蒸発を維持するため、アルゴンあるいは水素の分圧を最小値 5 m トールとしてプロセス中保持しなければならない。この安定した状態で得られるアーク放電のアーク柱が収縮していることが分かり、ガス放電の明るい白光点陰極の前に出来る。これらの作用により、陰極温度が上昇し、この結果放電寿命は伸び、白熱炭素大粒子の放出の減少が観察された。さらに、磁界が加えられると、5 0 A アーク電流強度に対して、4 0 V の電圧降下 U_c の増加が放電スペースに測定された。

30

40

【 0 0 7 5 】

図 1 0 は、プラズマがプラズマ強化装置 5 0 を励起するとき、基板に加えられたバイアス電圧の関数として、集められた全イオン電流に対する磁界作用が、磁気コイル 5 1 によって発生することを示す。磁界を 5 0 0 ガウスに設定することにより測定された飽和イオン電流は、外部磁界が用いられないとき、従来のアーク放電装置によって得られるものよりかなり大きい。プラズマ放出点で、直径 8 0 m m の探針で測定した飽和電流は、5 A であるが、これは、従来のアーク放電装置によって集められたイオン全電流の 2 倍である。

【 0 0 7 6 】

図 1 1 に示す曲線は、アーク放電がアルゴンあるいは水素ガスの 2 5 m トールの分圧下で

50

発生するときに、 -150 V でバイアスされた探針によって集められた飽和イオン電流に対する磁界強度の作用を示す。図11に示すように、磁界の増大によって、集められた全飽和電流が上昇する。アルゴンあるいは水素ガスによって達成される両方の測定値により、磁界値が約 500 G の場合の飽和作用が分かる。これらの結果により、プラズマが磁界によって集中する結果が明らかになる。プラズマをアジマスホール電流 J が貫流するときの磁界の軸方向成分 B_z により、プラズマ流をプラズマガイド上に集中させる半径方向力、 $F_r = J \cdot B_z$ （ローレンツ力）を生成させる。この結果、電子は磁化され、電子-分子とイオン-分子相互作用の可能性が増し、プラズマ束種はさらに励起されイオン化される。プラズマ流に磁界がかかることによるさらに他の効果は、磁界強度の関数として、真空状態の多電極静電探針によって測定されるイオンエネルギーの平均値が増加することである。この効果は、炭素イオンのエネルギーを高める、プラズマ流に対する加速力、 $F_z = J \cdot B_r$ を発生させる磁界の径方向成分 B_r が生じることである。このように各種の実験を行い、その結果から判明したことは、強化アーク装置により炭素アーク放電が改良されるということであるが、この改良は、基板に集められた全イオン束を増大させ、プラズマ流のイオンエネルギーをコントロールすることによってなされるものである。

【0077】

高速度鋼（試片A）とシリコン基板（試片B）に、バイアス電圧 -50 V で蒸着された炭素フィルムの硬度が、ダイヤモンド硬度計で測定され、 $10\text{ gf} \sim 400\text{ gf}$ の範囲の荷重がかけられた。このテストにおいて、フィルムの厚さは、試片Aの場合 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、試片Bの場合 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。斜めの刻み線の長さは、SEM観測法によって測定され、フィルムの硬度は、ダイヤモンド形コーティングのフィルム硬度を決めるのに以前から採用されている関係式、 $HV = 0.1891 F / d^2$ を用いて計算された。 10 gf から 400 gf への荷重増加の関数としての各種フィルムの硬度をみるに、最大荷重についてのフィルムAとフィルムBの間の硬度差は、各フィルムの厚さの差異と各基板の硬度差によるものと考えられる。シリコンに蒸着されたフィルムBの硬度を 400 gf について測定した結果、シリコンの硬度 800 HV より大きい 1100 HV を示した。 25 gf より小さい荷重についての硬度測定値は、フィルムの硬度維持性からみて刻み線のサイズが小さすぎるので、分析されなかった。しかし、 50 gf と 25 gf 荷重についての平均硬度、 2600 HV と 5200 HV が、試片AとBについて測定された。

【0078】

SEM表面形状分析法を用いて、本発明による改良アーク法によって高速度鋼基板上に蒸着された炭素フィルムは、従来のアーク法による場合より極めてなめらかであった。最大径 $<500\text{ }\mu\text{m}$ の大粒子と表面欠陥は、殆どみられなかったし、デクタクIIA式輪郭計によって得られた測定値で、試片Aと試片Bは表面粗さ R_a 、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ をもつことが確認された。

【0079】

さらに、試片Aに蒸着された炭素フィルムの断面破片をSEM検査したところ、柱状の生長物のない、極めて密集したアモルファス構造であることが分かった。このアモルファスフィルムは基板表面と一様に密着し、十分に高い接着レベルを示した。フィルムと基板の界面には、接着上の欠陥は見い出されなかった。

【0080】

テストフィルムの接着レベルをチェックするため、スクラッチテスト法によって接着強度が測定された。フィルムAの場合、音響的強度（acoustic intensity）は増加して、 $L_c = 22\text{ N}$ において接着臨界下限に達した。同時に、界面におけるコーティングの接着欠陥は、 35 N の臨界上限荷重において現れた。シリコン基板の場合、臨界下限荷重の値は 15 N であり、 42 N の臨界上限荷重より高い値が、試片Aとの比較において測定された。さらに、フィルムBは、フィルムAに比してより高い音響信号増巾を示した。スクラッチテストによって得られた結果は、スクラッチコーティング欠陥のSEM観察結果として相関している。ということは、フィルムAのスクラッチマークは、フィルムBの場合よりコーティングきずが多かった。基板の性状は異なり、フィルムの厚さも

10

20

30

40

50

不揃いなので、結果の比較はむずかしい。それにも関わらず、各種の基板、とくに高速度鋼の基板について計測された臨界荷重は、上記材料の基板上の炭素フィルムは秀れていることを示すものであった。

【0081】

強化アーク法で蒸着された炭素フィルムの特性を評価するため、シリコンと高速度鋼基板のそれぞれに加えられた水素およびアルゴン分圧下で得られたフィルムが、ラーマンスペクトル法で分析された。室温で、水素分圧25 mTorrにおいて、シリコン基板上に形成されたカーボンフィルムのラーマンスペクトルは、イオン光線法によって得られたDLCフィルムの場合極めて典型的なものである。1 cm当たり波数1550のときの拡散ピークと、1 cm当たり波数1350のときの極めて弱いピークだけが示される。1 cm当たり1550におけるGピークは、黒鉛クリスタル構造に相当し、1 cm当たり1350のDピークは、欠陥のある黒鉛構造つまり結晶構造の特性を示す。

10

【0082】

アルゴン分圧条件下で、高速度鋼基板に蒸着された炭素フィルムのラーマンスペクトルは、極めて異常であった。主ピークつまりGピークは、1 cm当たり1560の波数の所に位置する。1 cm当たり1350に中芯が来るDピークは、従来のDLCフィルムの場合つねに極めて巾広であるが、このスペクトルの場合は、水素条件下で以前に観察された場合より弱い。Gピークで示された比較的高いエネルギーレベルによって、対称的なスペクトルが得られるが、これはアモルファス水素無添加DLCフィルムの特徴である。これらの結果は、炭素フィルムの構造が、フィルムに含まれる水素のレベルと、それらの核化と生長中におけるイオンエネルギーとによって決まることを示すと考えられる。炭素フィルムの構造は、炭素化学接着状態の影響を受けるので、分析はフーリエ変換赤外スペクトル分析法によって行われて来た。思っていた通り、高速度鋼基板(試片A)に蒸着されたフィルムのFTIR吸光スペクトルにより、1 cm当たり波数3000において発生するC-H伸張吸光モードの不存在が分かった。この現象は、蒸着されたDLCフィルムは水素を含まないことを示す比較的信頼できる指標である。この特徴は、水素中圧下で試片Bに蒸着されたDLCフィルムに観察されたFTIRスペクトルの場合と異なる。

20

【0083】

アルゴンおよび水素分圧条件下で且つ直流バイアス電圧下で蒸着されたフィルムは、下に示すようにマクベス色表示で言うと灰黒色である。

30

試片A: $L^* = 60.88$ $a^* = 0.37$ $b^* = -1.55$

試片B: $L^* = 55.90$ $a^* = 0.22$ $b^* = -0.54$

【0084】

また、反射率曲線によって、光学的反射率は滑らかな曲線を示してなく、その代わり最大と最小の間で振動し、振巾は波長の増加と共に増大することが分かる。この現象は、アーク蒸着DLCフィルムの光学的透明性の故に得られるものである。入射光線は、空気・フィルムおよびフィルム・基板の各界面で反射する。この光学効果により、建設的/破壊的干渉(constructive/destructive interference)が発生するが、これは測定された最大および最小反射率によって示される。この位相差は、フィルム厚さおよびフィルムの反射指数と基板の反射指数によって決まる。もしフィルムが光学的に不透明であると、入射光はフィルム・基板界面には達しないので、干渉は生じない。しかし、各フィルムは全体的に透明でも不透明でもないもので、建設的/破壊的干渉の程度は、フィルムに吸収された光量によって決まる。実験結果によると、フィルムは、振巾が最大値と最小値の間で減少するとき、低波長時により吸光するようになることが分かった。これらのフィルムは、フィルムAの場合660 nmにおいて吸光ピークが最大になり、フィルムBの場合560 nmで最大になり、可視赤外範囲の近くで比較的透明になる。しかし、400~500 nmの範囲内でわずかに高くなる反射率により、フィルムの b^* 色値により前に示された通常光においてフィルムは青みがかった暗色を示す。

40

【0085】

プラズマ強化装置は、炭素陰極表面にアーク放電を磁気で集中させる。磁氣的に圧縮され

50

たアークによりスポットの安定性が向上し、放電時間が長くなる。最適の蒸着条件は、磁界の軸方向成分 B_z が陰極表面の中心において最大になる。軸方向磁界の最大値は、図 4 に示す具体例において磁気コア片が最適位置にあることによって誘導された磁力線収縮によって得られる。陰極表面の近辺に形成された白光放電スポットにより、陰極表面から放射されるプラズマ束の励起とイオン化が進んだことが分かる。この領域における電子強化により、炭素イオンの加速が大巾に向上すると信じられている。磁界による第 2 の重要な効果は、プラズマ流の変換中において生じる。つまり、磁界には、直径 20 mm の集中光線がプラズマの収縮によって得られることが分かる。散乱によるイオン損失は減少し、プラズマガイドの出口に集中したプラズマの束とイオン電流の密度はかなり増加する。焦点作用による効果の結果として、プラズマ流の変換中に衝突プロセスが増大するが、これは蒸着現象による炭素大粒子の減少に原因があると信じられている。

10

【0086】

プラズマ強化装置により、プラズマの励起とイオン化のレベルが向上し、イオンはより高いエネルギーに加速されるまた、凝縮されたフィルムの構成と化学接着状態は、凝縮度、つまりイオン電流密度とイオンエネルギーを調節することによりコントロールされる。

【0087】

炭素アーク蒸発技術を用いると、DLC フィルムの核化と生長のためのエネルギーレベルは、基板に衝突するイオンの運動エネルギーから得られる。また、DLC 蒸着のための理想的な炭素イオンエネルギーは、数十電子ボルトの範囲内になくはないと報告されているが、この電子ボルトは、炭素原子の結合エネルギーより高く、スレッショルドエネルギーより低いので結晶欠陥 (60 eV) が生じる。炭素イオン束に加えて、実験の結果により、アルゴンガスを使用するとフィルム表面にアルゴンイオンのボンバードメントが起こり、フィルムの黒鉛成分が散乱する。

20

【0088】

炭素イオンエネルギーはフィルムの形成にいろいろな径路で影響するが故に重要なパラメータである。この炭素イオンエネルギーは、フィルムの応力レベルと接着力を管理するのに役立つ、SP3 ハイブリッドされた炭素を増加させ、非陽子化された第四炭素を集中させる。これらの現象は、DLC フィルムの機械的性状をコントロールするものと考えられている。本発明のプラズマ強化装置を用いると、衝突する炭素イオンエネルギーは、基板に加えられるバイアス電圧を変えることにより容易に管理できることが理解される。

30

【0089】

他の応用例

上述のようにチタンと炭素の蒸着については、本発明は 2 つの具体例しかないが、当業者には明らかなように、上記説明を変形すれば他の出願も可能である。たとえば、コア部材は、それぞれ同軸である必要はなく、互いに同一面内におく必要もない。事実、ある場合には、いくつかのコア片を互いに芯を合せて整列させて、曲線状のプラズマ流路を形成してもよい。加えて、ひとつあるいは複数個のコア部材を機械的に駆動して、比較的狭いプラズマ流を広い領域に『散布』させてもよい。かような方法は、大型部材を極めて高密度のコーティングで覆う必要があるときに望ましいものである。

【0090】

その他の魅力的な用途は、管などの内面をコーティングする場合であり、そのような時はコーティング物質を管内に進入させる難易は、管径によって決まる。本発明によれば、強力で絞られたプラズマビームが生成され、加速されるので、プラズマは管状物体内に深く進入できる。かような狭いビームは、プラズマガイドの出口に最も近いコア片の厚みを増大させるか、あるいはプラズマガイドの出口に最も接近しているコア片で形成させる開口を調節することによって得られる。他方、多くの大量生産の場合のように大面積に良好なコーティングを施したいとき、末端に最も接近するコア片はできるだけ薄くする。

40

【0091】

他の用途においても、コア部材を含むコア片のサイズ、形状、個数、位置 (互いの位置、磁石に対する位置) を変えて適切な形状を得ることができる。かような『微調整』能力は

50

、本発明の構造によって可能となるものである。したがって、本発明は２つの特定の具体例と関連的に説明されて来たが、請求の範囲に示された範囲で、当業者にはいろいろな他の具体例と形状が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の好適具体例によって構成されたプラズマ強化装置を含む、電気アーク蒸着チャンバの略図である。

【図２】図１のプラズマ強化装置の第１具体例を、蒸着チャンバに密着する構造と共に示す拡大断面図である。

【図３】図２のプラズマ強化装置の磁気コイルを通る電流で発生した磁界を示す略図である。

10

【図４】図１のプラズマ強化装置の第２具体例を、蒸着チャンバに密着する構造と共に示す断面図である。

【図５】図４のプラズマ強化装置の磁気コイルを通る電流によって生じた磁界を示す略図である。

【図６】図２に示すプラズマ強化装置において、各種のガウス設定に対して基板を横切る電圧の関数としての基板電流を示す実験結果のグラフである。

【図７】図２に示すプラズマ強化装置の使用により生じた磁界強度の関数として、蒸着チャンバ内に存在する各種の窒素とチタンの原子の強度を示す実験結果のグラフである。

【図８】蒸着チャンバ内の圧力を関数として、図２に示すプラズマ強化装置を採用する蒸着チャンバ内に存在する各種窒素原子とチタン原子の強度を示す実験結果を示すグラフである。

20

【図９】図２に示すプラズマ強化装置を使用することによって生じた磁界の強度を関数として、基板に蒸着されるフィルムコーティングの表面粗さを示す実験結果のグラフである。

【図１０】図４に示すプラズマ強化装置の使用によって生じた０から５００ガウスの磁界のための基板に流れる電圧を関数としての基板電流を示す実験結果のグラフである。

【図１１】水素とアルゴンの環境のために、図４に示すプラズマ強化装置を使うことによって生じた磁界の強度を関数とする基板電流の実験結果を示すグラフである。

【図１２】図２に示すアーク強化装置の上面図である。

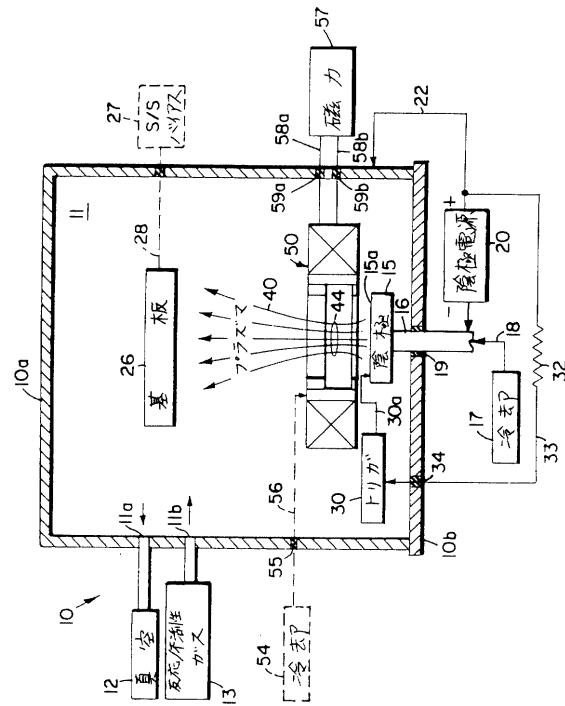
【符号の説明】

30

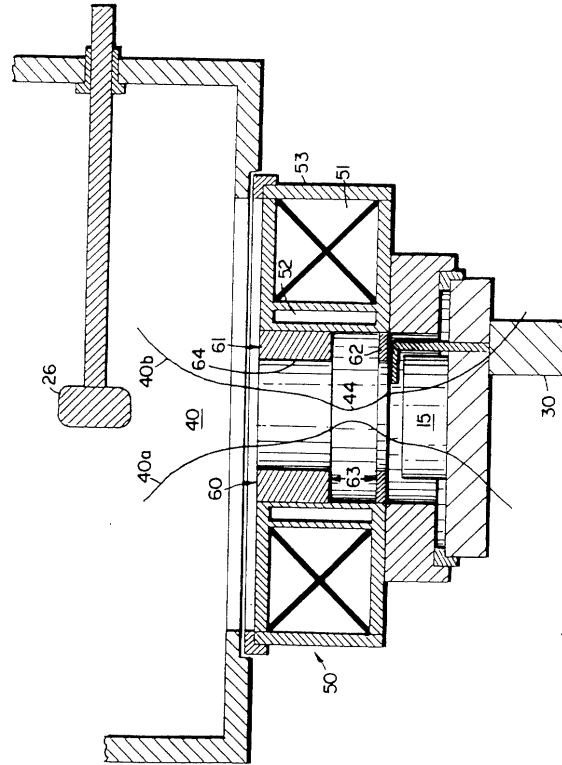
- １０ 真空蒸着チャンバ
- １１ 内側空間
- １２ 真空ポンプシステム
- １５ コーティング物質源
- １６ 取付手段
- １８ 流路
- ２０ 電源
- ２６ 基板
- ３０ アーク始動トリガ組立体
- ３２ 抵抗
- ３３ 信号流路
- ３４ 絶縁シール部材
- ４０ コーティングプラズマ
- ５０ プラズマ強化装置
- ５２ 冷却ジャケット
- ５３ ケーシング
- ６０ コア部材
- ６３ 円筒形シェル空間

40

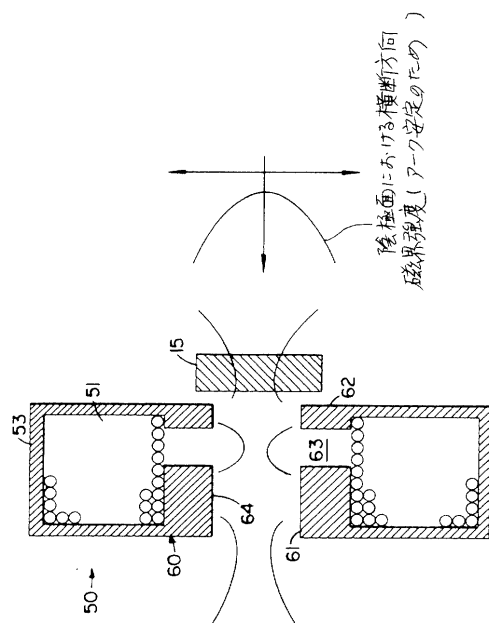
【図 1】



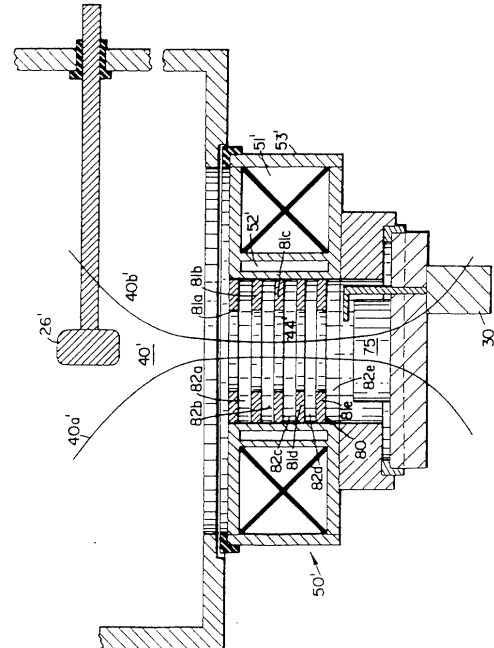
【図 2】



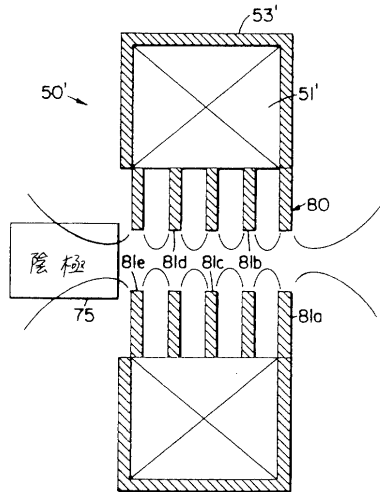
【図 3】



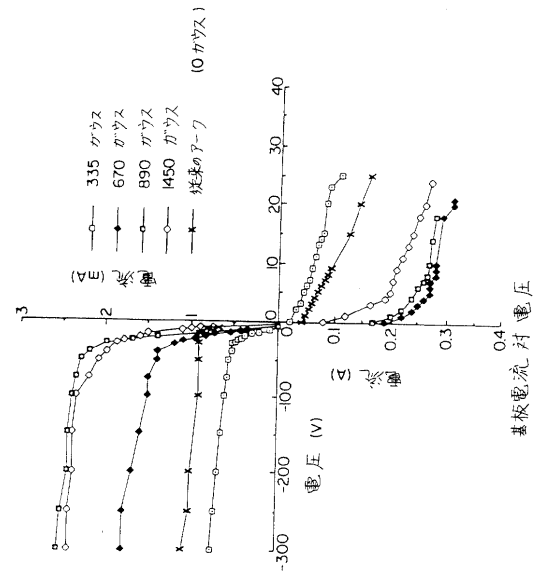
【図 4】



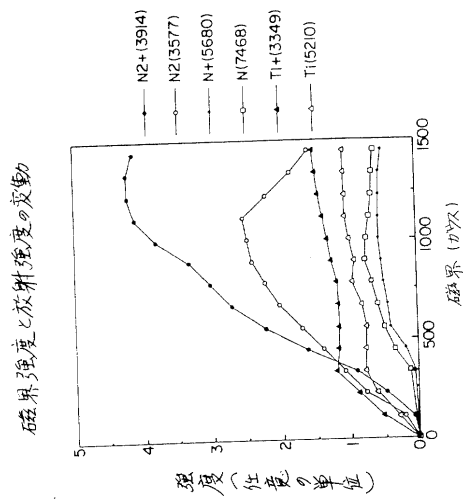
【図 5】



【図 6】

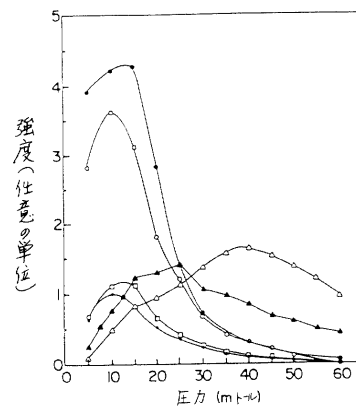


【図 7】

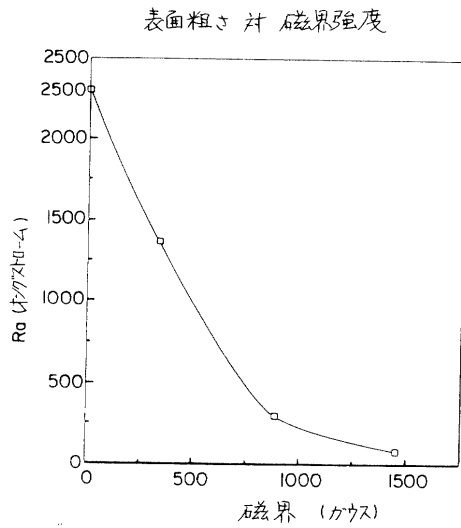


【図 8】

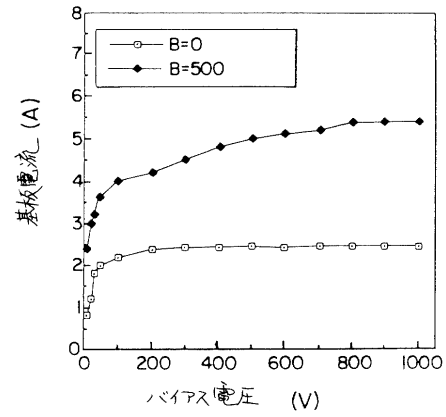
窒素圧力と放射強度の変動



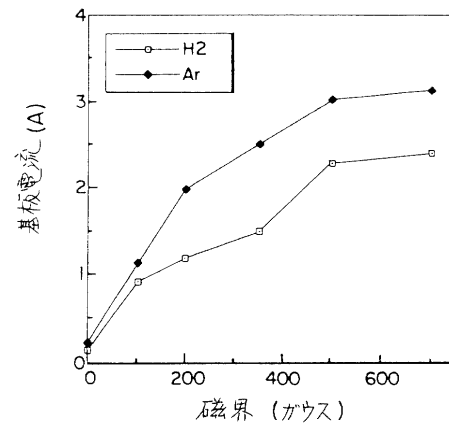
【図 9】



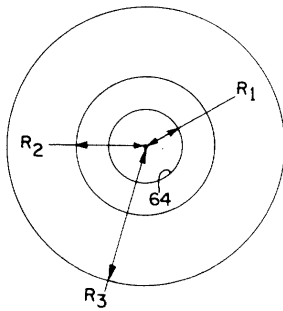
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開平02 - 194167 (JP, A)
特開平02 - 232364 (JP, A)
特開平01 - 096367 (JP, A)
特開平04 - 045262 (JP, A)
伊藤 利通, 膜状ダイヤモンドとアモルファス炭素膜, セラミックス, 日本, 1992年, No.3
 , p. 223

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 14/00-14/58

C23C 16/00-16/56

H01J 37/32

H01J 37/08