

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の開発とその応用
Title(English)	
著者(和文)	金子忠夫
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3322号, 授与年月日:1999年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:入戸野 修
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3322号, Conferred date:1999/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の 開発とその応用

金 子 忠 夫

目 次

記号	(6)
第1章 緒 論	1
1.1 本研究の歴史的背景	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の特徴	2
1.2.2 スパッタ膜の内部構造モデル	4
1.3 本研究の目的	6
1.4 概 要	7
第1章参考文献	11
第2章 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の放電特性	13
2.1 結 言	13
2.2 陽極部の検討	13
2.2.1 陽極印加方式の利点	13
2.2.2 設計指針	14
2.3 実験方法	16
2.3.1 実験装置の概要	16
2.3.2 放電特性と基板バイアス電流の測定方法	17
2.4 実験結果および考察	17
2.4.1 放電特性の特徴	17
2.4.2 バイアス電流の起因	19
2.4.3 陽極－基板間の放電特性	23
2.5 陰極サイズに関する考察	24
2.6 結 言	25
第2章参考文献	26

第3章 金属被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果	27
3.1 緒言	27
3.2 実験方法	27
3.2.1 成膜方法	27
3.2.2 基板クリーニングの方法	29
3.2.3 バイアス電流の測定	29
3.2.4 内部構造の観察と曲げ試験	29
3.3 実験結果および考察	30
3.3.1 被膜の内部構造	30
3.3.2 負バイアス電圧印加時のバイアス電流	33
3.3.3 負バイアス電圧の影響	35
3.3.4 純チタン被膜と β チタン合金被膜の比較	38
3.3.5 曲げ試験における割れの特徴	45
3.3.6 引張り試験における割れの特徴	47
3.4 被膜の割れ形態に関する考察	48
3.4.1 被膜に作用する応力と割れ形態	48
3.4.2 被膜剝離に及ぼす膜厚の影響	49
3.5 破面の総合的検討	51
3.6 結言	53
第3章参考文献	54
第4章 高周波電力を利用した絶縁性基板への成膜	55
4.1 緒言	55
4.2 実験方法	55
4.2.1 実験装置	55
4.2.2 陽極と基板の電位測定	56
4.2.3 放電特性の測定	56
4.2.4 成膜および被膜の観察	56
4.3 実験結果および考察	57
4.3.1 高周波電力の効果とセルフバイアス	57
4.3.2 チタン被膜の内部構造	59
4.3.3 被膜の密着性と内部構造	61

4. 4 結 言	64
第 4 章 参考文献	64
第 5 章 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置による	
炭素繊維へのアルミニウム被覆	65
5. 1 結 言	65
5. 2 実験方法	66
5. 2. 1 予備実験	66
5. 2. 2 炭素繊維への被覆	66
5. 2. 3 プリフォームの作製	66
5. 3 実験結果および考察	67
5. 3. 1 被膜厚さの均一性	67
5. 3. 2 被覆炭素繊維の観察	68
5. 3. 3 炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ	69
5. 3. 4 プリフォームの破断面の状況	70
5. 3. 5 繊維と被覆層の密着性に及ぼす 残留応力の影響	71
5. 4 結 言	73
第 5 章 参考文献	73
第 6 章 イオン衝撃効果の増大を目的とした	
陰極形状の検討	74
6. 1 結 言	74
6. 2 円錐形陰極のねらい	74
6. 3 実験方法	77
6. 4 実験結果および考察	78
6. 4. 1 水素ガス混合ホローカソード放電	78
6. 4. 2 被膜の内部構造と基板との密着性	80
6. 5 円筒・円錐形陰極のねらい	82
6. 6 実験方法	83
6. 7 実験結果および考察	84
6. 7. 1 放電特性とバイアス電流	84

6. 7. 2	被膜の観察	86
6. 7. 3	被膜の結晶配向性	91
6. 7. 4	基板温度の推定と内部応力	92
6. 7. 5	膜厚分布に及ぼす陰極形状の影響	93
6. 8	陰極形状の総合的検討	94
6. 9	密着性の半定量的測定法の検討	95
6. 10	結 言	100
	第6章参考文献	101
第7章 斜影効果を利用したポーラスなチタン薄膜の形成		102
7. 1	結 言	102
7. 2	射影効果の強調法	102
7. 3	実験方法	104
7. 4	実験結果および考察	105
7. 4. 1	チタン膜の色調と内部構造	105
7. 4. 2	イオン衝撃の影響	109
7. 4. 3	薄膜表面の結晶成長形態	111
7. 4. 4	柱状結晶側面に見られる周期的な 凹凸の形成理由	113
7. 4. 5	陰極表面に及ぼす反応性残留ガス分子の影響	113
7. 4. 6	斜影効果を強調する陰極形状の検討	114
7. 4. 7	ポーラスな酸化チタン薄膜の作成	116
7. 5	結 言	120
	第7章参考文献	120
第8章 陽極印加方式を用いたプラズマ発生装置 による表面改質		122
8. 1	結 言	122
8. 2	炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置 の開発	122
8. 3	実験方法	124
8. 3. 1	装置の概要	124

8.3.2	炭素繊維束の表面改質方法	124
8.4	実験結果および考察	125
8.4.1	表面改質用電力	125
8.4.2	炭素繊維束の表面改質状況	125
8.5	小物金属焼結材用プラズマ窒化装置の開発	128
8.6	実験方法	128
8.6.1	装置の構成	128
8.6.2	放電の観察	129
8.6.3	供試材	130
8.6.4	プラズマ窒化处理	130
8.6.5	硬さ測定と組織観察	130
8.7	実験結果および考察	131
8.7.1	ホローカソード放電の発生	131
8.7.2	バスケットと被処理品の温度	132
8.7.3	窒化層の検討	132
8.8	結 言	134
	第8章参考文献	134
第9章	結 論	136
9.1	本研究の結論	136
9.2	今後の課題	138
	第9章参考文献	139
	謝 辞	140
	研究業績	141

A_1 (A_2)	電極の表面積	(m^2)
A_f	被膜断面の面積	(m^2)
B	磁場の強さ	(A/m)
C	積分定数	
D	拡散係数	(cm^2/sec)
d	線材の直径	(m)
E	電界強度	(V/m)
E_f	被膜のヤング率	(Pa)
e	電子の電荷量	(C)
i_+	イオン電流密度	(mA/cm^2)
i_n	n 番目の抵抗を流れる電流	(A)
m	電子の質量	(kg)
P	引張り力	(N)
P_s	スパッタガス圧力	(Pa)
R_{dp}	成膜速度	($個/cm^2 \cdot sec$)
R_p	プラズマの離散化抵抗	(Ω)
r_p	線材の離散化抵抗	(Ω)
r_a	陽極の半径	(m)
r_c	陰極の半径	(m)
S	スパッタ粒子放出速度	($個/cm^2 \cdot sec$)
t	被膜の厚さ	(m)
V	電圧	(V)
σ	引張り応力	(Pa)
τ	せん断応力	(Pa)
η (ϵ)	スパッタ率	
ϵ_0	真空の誘電率	
k_B	ボルツマン定数	(J/K)
π	円周率	

第 1 章 緒 論

1. 1 本研究の歴史的背景

本研究は、繊維などの細線状基板へ連続的にスパッタ被覆を行うための技術開発をねらいとしている。以下に、本研究の背景について述べる。

スパッタ法による薄膜作製法は、近年では半導体や電子部品などの製造工程に広く用いられている¹⁾。現在広く普及している平板マグネトロンスパッタ装置は、Chapinにより1974年に開発されたものであるが²⁾、平板マグネトロンスパッタ装置の基本的な原理は、1936年のPenningの発明³⁾にまでさかのぼることができる。このPenningの発明は、現在では同軸円筒正マグネトロンスパッタ装置と呼ばれる棒状の陰極を用いたスパッタ装置に関するものであった。その後、円筒形の陰極を用いることを特徴とした同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置と呼ばれる装置が1965年に初めて製作された⁴⁾。Thorntonらは、この同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置について精力的に研究を行ったが⁵⁻⁸⁾、工業的にはほとんど使用されなかった。その理由は、装置構造が複雑で、しかも大型の平板状基板への成膜に適さず、半導体の製造工程へ適用するのに不向きであったためである。

一方、複合材料の分野では、1960年頃より繊維強化金属材料(FRM)の開発研究がさかんに行われるようになった⁹⁾。FRMの開発では、繊維と熔融金属をいかにして複合化するかが大きな課題であり、繊維と熔融金属の接触界面における反応を抑制するために、CVDやPVDなどで繊維表面に被覆する場合がある。例えば、イオンプレーティングによる炭素繊維へのアルミニウム被覆、マグネトロンスパッタ装置によるSiC繊維への酸化イットリウム被覆などが報告されている¹⁰⁻¹¹⁾。しかし、現状のFRMは高価なために宇宙・航空関係などの特殊な用途に利用が限られており、製造コストを抑制するための技術開発が必要とされている。このような目的でFRMの製造工程にスパッタ成膜法を利用することを考えた場合、同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置は、細線状基板の全周に成膜できることから、強化用繊維への連続的被覆に適した構造であると言える。既に、同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置を用いてアルミナ繊維にモリブデンを被覆した研究¹²⁾が報告されている。

1. 2 既往の研究

本研究の基礎をなす同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の構造と特徴，およびスパッタ膜の内部構造モデルについて以下に紹介する．

1. 2. 1 同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の特徴

同軸円筒マグネトロンスパッタ装置には，正マグネロン，逆マグネロンの二つの方式^{3~4)}がある．図1-1に示すように，正マグネロン方式では棒状の陰極を用い，逆マグネロン方式では円筒形の陰極を用いるのが特徴である．同軸円筒という表現は陽極と陰極の形状に由来し，図のように陽極と陰極の中心軸を一致させて配置することを示している．実際には，正マグネロン方式では不特定陽極方式が採用され，真空容器壁が陽極となっている場合が多い¹³⁾．これに対し，逆マグネロン方式は，円筒形の陰極内に陽極を配置する構造であり，必然的に特定陽極方式とならざるを得ない．例えば，Gillらが1965年に製作した逆マグネトロンスパッタ装置ではステンレスパイプ製の陽極が用いられた⁴⁾．中心軸が同一で，径の異なる二つの円筒形電極（同軸円筒電極）を配置した際の，放電開始前すなわち空間電荷がない場合の印加電圧 V と最大電位傾度 E_m との関係は， $V=E_m r_e \ln(R_e/r_e)$ であり（ r_e ， R_e はそれぞれの電極半径で， R_e は外側の円筒電極内面の半径を示す），端部を除き，中心軸から放射状に電界が形成されるので対称性に優れる．しかし，図1-1(b)に示した逆マグネトロンス電極では，陽極のために基板設置場所と基板の大きさが物理的に制限される．そこでThorntonらは，二つのリング状の陽極を図1-2に示すように配置する方法を提案した¹⁴⁾．このような電極構造は二つの陽極によって形成される仮想的な陽極を同軸上に配置した構造と考えられる．Thorntonらは逆マグネロンの一種であるこの方式をCylindrical Hollow Magnetronと称している．

図1-1中に示すように外部磁場は中心軸に平行に加えられる．磁界は，半径方向の電界と直交するので，電子の運動の軌跡は，電極内の空間電荷が均一でそれによって電界が定まっているとすれば，小さな半径で大きな回転速度を持つ円運動と，大きな半径で小さな回転速度を持つ円運動の合成されたものである¹⁵⁾．この後者の円運動がドリフトであり，巨視的には電子は円筒形陰極の内面を回転する．しかし，ドリフト電子の軌跡は，中心軸方向の運動も加わ

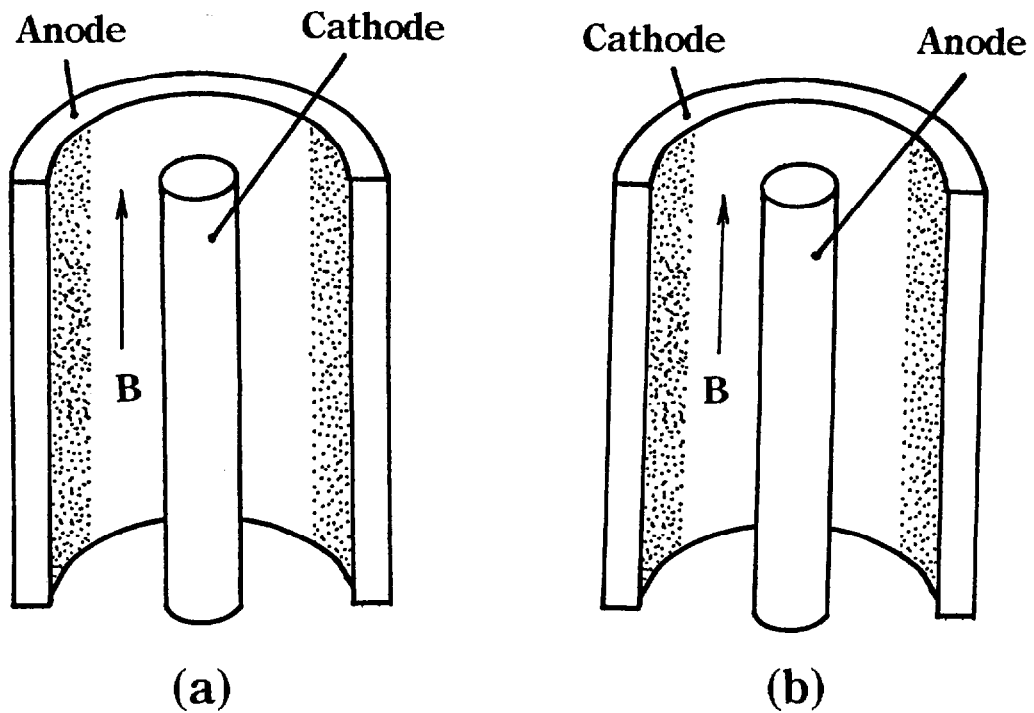


図1-1 同軸円筒マグネトロンスパッタ装置の電極構造
(a) 正マグネatron電極 (b) 逆マグネatron電極

るので完全に閉じた一つの軌跡とはならない。そのために、同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の成膜速度は一般的には小さい。成膜速度を大きくするためには、円筒形陰極の両端部から電子が散逸するのを防止する必要がある。この対策として、湾曲した磁界を用いる方法¹⁶⁾およびエンドプレートを用いる方法¹⁴⁾が知られている。

同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の放電の様式は平板マグネトロンスパッタ装置などと異なりPSCモード (positive space charge dominated) とNSCモード (negative space charge dominated) が存在することが指摘されている^{4), 17)}。

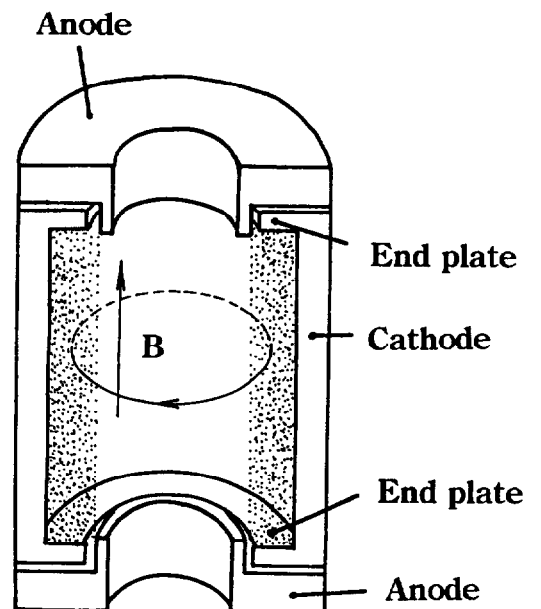


図1-2
仮想陽極の逆マグネatron電極 (Thorntonによる)

図1-3に示すように、PSCモードでは主に円筒形陰極の内面にイオンシースが形成され、NSCモードでは逆に陽極付近に電子のシースが形成される。一般にPSCモードがスパッタ成膜に適しており、PSCモードは、磁場が弱い場合あるいは円筒形陰極の内径が大きい場合に形成されやすい傾向がある。NSCモードは、電子が電界から十分なエネルギーを得られないか、あるいは、磁場に直交する方向では電子の速度がイオンの速度より小さい場合¹⁷⁾に発生する。

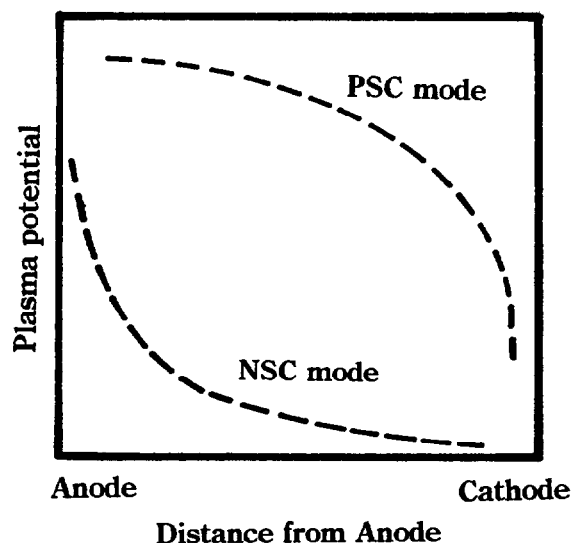


図1-3

逆マグネトロン電極の
電位分布

1. 2. 2 スパッタ膜の内部構造モデル

薄膜の物理的性質、化学的性質および機械的性質は、薄膜の材質ばかりでなく、薄膜の成長形態にも大きく依存する。真空蒸着膜の成長形態については、MovchanとDemchishinが提案したStructure Zone Model¹⁸⁾が広く知られている。このモデルでは内部構造が基板温度によって三つの領域に分類されている。一方、Thorntonはこのモデルを発展させてスパッタ膜に適用した¹⁹⁾。Thorntonのスパッタ膜に関する構造モデルでは、図1-4に示すように、基板温度とスパッタガス圧力をパラメータとして、内部構造が4つの領域に分類されている。緻密でしかも平滑な膜表面であることが特徴とされるZone T領域の存在がスパッタ膜と真空蒸着膜とで異なる点である。その後、このZone T領域の範囲がイオン衝撃によっても変化することから、Musilらは、イオン衝撃効果を示すパラメータを導入してThorntonモデルを修正した²⁰⁾。その後、薄膜の結晶成長のシミュレーションが行われ、これらの内部構造モデルの妥当性が検証された²¹⁾。

バイアスパッタに関して、R.D.Blandらは、斜影効果を抑制して緻密な被膜を得るのに基板へのイオン衝撃が有効であることを指摘した²²⁾。さらに、沖らは、イオンプレーティングにおいて吸着インヒビションモデル^{23)~24)}を提案し、吸着ガスが特に多い場合には粒状組織となることを指摘した。

スパッタ膜の内部構造は不純物やバイアス電圧さらには装置の構造によっても影響をうけるので、特定の構造を持つ薄膜を得るためには成膜条件を実験的に検討することが必要である。同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置では、スパッタ粒子が基板に対し斜めに入射する割合が大きく、しかも電子衝撃による基板温度の上昇が少ないために柱状晶構造となりやすいことが知られている¹⁹⁾。

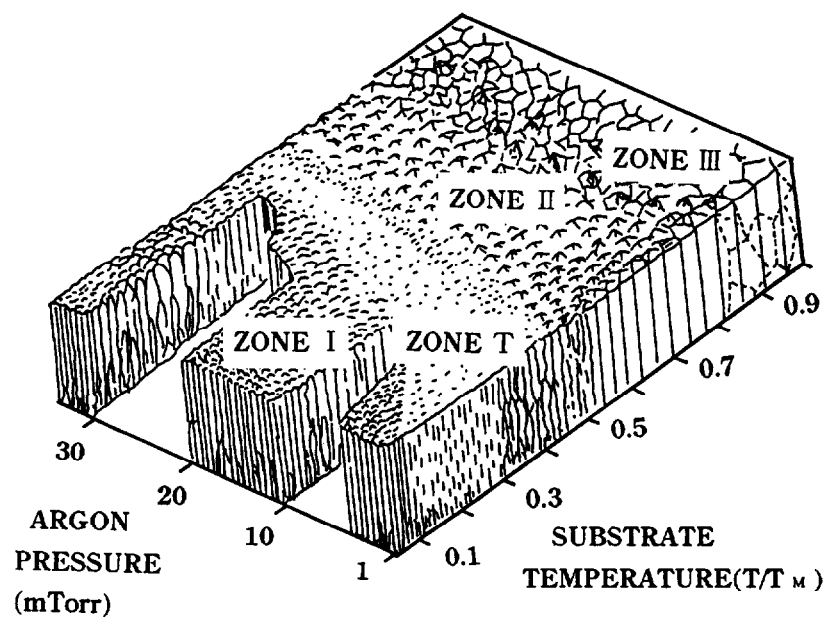


図1 - 4 スパッタ膜の構造に関するThorntonのモデル

1. 3 本研究の目的

本研究は、同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置を基礎として、装置の構造が簡単でしかも細線状基板への連続的被覆に適したスパッタ装置を開発すること、および、繊維強化金属材料（FRM）用強化繊維に被覆するなど、具体的な応用面を想定した際の成膜法を確立することが目的である。

本研究では、円筒形陰極を使用した新しい構造のスパッタ装置を円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置と称することとし、装置設計に当たっては、長時間の連続成膜が可能な電極構造を持つこと、装置構造を単純化し自作することなどを基本方針とする。

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置は、大面積の円筒形陰極を使用して小面積の基板へ成膜する構造であるから、本質的に大きな成膜速度を得易い装置構造であると言える。しかし、広く用いられている平板マグネトロンスパッタ装置とは異なった分野でその特徴が発揮されると考えられる。例えば、FRM用強化繊維束への被覆、各種センサー用薄膜の製造、あるいは超電導薄膜を被覆した金属細線束の製造^{2,5)}などへの応用が期待できる。このような場合、被覆処理コストを考えると一本の細線状基板へ成膜するのではなく、多数の細線から構成される繊維束へ連続的に成膜することが必要である。

円筒形陰極を使用した場合、スパッタ粒子が多方向から飛来して基板に付着するために、細線状基板の全周に均一に成膜できるという利点があるものの、一方、射影効果の影響が強く表れポーラスなスパッタ膜が形成されやすいという傾向を持つ。

これらのことを考慮して本研究では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いて、繊維束へ連続的に被膜形成を行う場合についての技術的な検討を行うこと、射影効果の影響を除くためにイオン衝撃効果を利用した成膜法を開発すること、および、より強く射影効果が表れる成膜条件について考察し、さらに、実際にこのような条件下で作成したチタン薄膜の内部構造を調べ応用面について考察することを主な検討項目とする。

1. 4 概 要

本論文は、「円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の開発とその応用」と題し、九章から構成されている。本論文の構成を図1—5に示し、順を追って概要を述べる。

第1章「緒論」では、本研究の歴史的背景、既往の研究および目的について述べた。

第2章「円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の放電特性」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の基本的な電極構造について検討し、実際に装置を製作して放電特性を調べた。電氣的に接地した円筒形陰極と2個のリング状陽極で電極を構成し、陽極に正電圧を印加することでグロー放電を発生させる方式（陽極印加方式）とした。陽極印加方式を採用することで装置の構造が著しく単純化でき、しかも、300V程度の低い放電電圧でおよそ1Aの放電電流が得られた。実際にスパッタされた陰極表面の面積から陰極表面を衝撃する正イオンの最大電流密度を求めると約 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。細線状基板を電氣的に絶縁して円筒形陰極の中心軸上に設置すると、基板は陽極電位とほぼ等しい電位となり、基板を衝撃する正イオン量はわずかである。ところが、導電性を持つ細線状基板の場合、基板を接地すると基板電位は陰極電位近くまで下がり、基板表面を正イオンが衝撃すると考えられる。そこで、導電性の基板を接地した際に基板を衝撃する正イオン量を評価するため、直径0.5mmのコンスタンタン線および鉄線を電氣的に接地して基板として用い、コンスタンタン線あるいは鉄線からアースに向かって流れる電流（バイアス電流）を測定した。その結果、電気抵抗の小さい鉄線の方が大きく、鉄線ではおよそ10mA程度のバイアス電流が流れることが分かった。このことから、バイアス用電源を使用しないでバイアススパッタと同様な効果が得られることが示唆された。

第3章「金属被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で、チタン、アルミニウムおよび耐熱鋼被膜を形成し、被膜の内部構造および被膜と基板との密着性について調べた。基板には導電性を有する細線（シャープ芯および直径1mmの純銅線）を用い、基板を電氣的に絶縁した場合、接地した場合およびバイアス用電源を使用して、基板電位を接地電位よりも低くした場合について被膜の内部構造を比較した。その結果、電氣的に絶縁した基板の場合には隙間の多い柱状晶構造の被膜が形成し、導電性基板

を接地すると正イオンが基板表面を衝撃するために、緻密な被膜が形成することが分かった。また、バイアス用電源を用いて陰極電位よりも低い電位に保った純銅線基板にチタンあるいは β チタン合金を成膜した。これらの被膜の破面観察から、破面には微細なディンプルが形成していることが分かった。さらに、基板電位を変化させて純銅線にチタンを被覆し、これらのチタン被覆純銅線を曲げた際に発生する被膜の割れおよび剝離の状況を観察して比較した。その結果、基板を接地した際に生じる基板へのイオン衝撃は、被膜と基板との密着性を向上させるのに有効であるが、バイアス用電源を用いて過大なイオン衝撃を与えるとかえって密着性が低下することが分かった。

第4章「高周波電力を利用した絶縁性基板への成膜」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いて、絶縁性基板に緻密な内部構造を持つ金属被膜を成膜するために、陽極に正電圧と高周波電圧を同時に印加する方法について検討した。直流電力に高周波電力を重ねることで、1Pa以下の低スパッタガス圧力条件下でもスパッタ成膜が可能であり、しかも絶縁性基板にセルフバイアスが発生することが分かった。投入する高周波電力を増加するとセルフバイアスは増加した。実際にテフロン板（厚さ1mm，幅8mm）を基板として用い、チタンを成膜して内部構造を観察した。直流電源のみを使用してアルゴンガス圧2.1Paの条件で成膜したチタン膜は、粒状組織でしかもポーラスな構造であった。一方、高周波電力60W，アルゴンガス圧0.48Paの条件で成膜した場合のチタン被膜は緻密な内部構造を示した。これらのことから、陽極に正電圧と高周波電圧を同時に印加する方法は、絶縁性基板に緻密な被膜を形成するのに有効であることが分かった。

第5章「円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置による炭素繊維へのアルミニウム被覆」では、炭素繊維に円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いてアルミニウムを被覆し、その被覆状況および熔融アルミニウムと被覆炭素繊維との濡れ性について調べた。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の実際的な応用面では、一本の細線ではなく繊維束に成膜することが考えられる。一方、炭素繊維強化アルミニウム複合材料においては、複合化を容易にするためにCVDなどによって炭素繊維にアルミニウムを被覆する研究などがなされている。そこでこのような実験を取り上げた。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いると、炭素繊維モノフィラメントの周囲にアルミニウムを均一に被覆できた。また、アルミニウム被覆炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性は、被覆

前の炭素繊維に比べて著しく向上した。さらに、プリフォームを作成しその破断面の繊維の引き抜け状況を観察した結果について述べた。

第6章「イオン衝撃効果の増大を目的とした陰極形状の検討」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の陰極形状を変更することで、基板を衝撃する正イオン量を増大させる方法について検討した。具体的には、円錐形の陰極および円錐と円筒を組み合わせた形状の陰極を有する装置を試作し、その特性を評価した。円錐と円筒を組み合わせた形状の陰極を有する装置では、プラズマが陰極内部に広がり、導電性基板を接地した場合、基板を衝撃する正イオン量は著しく大きく、単位面積当たりでは、陰極表面を衝撃する正イオン量よりも基板を衝撃する正イオン量の方が大きいことが分かった。電気抵抗を介して接地した純銅線にチタンを被覆し、その内部構造および被膜の密着性について調べた。その結果、円錐と円筒を組み合わせた形状の陰極を用いると、容易に、緻密な内部構造を持ちしかも密着性の良いチタン被膜が得られることが分かった。さらに本章では、被覆線の曲げ試験から被膜の密着性を半定量的に測定する方法についても考察した。

第7章「斜影効果を利用したポーラスなチタン薄膜の形成」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では射影効果が強く表れるという性質に着目して、高アルゴンガス圧下で成膜したチタン薄膜の内部構造について調べた。油回転ポンプのみを使用して排気し、およそ12Paの高アルゴンガス圧下でチタン薄膜を成膜すると、斜影効果の影響が著しく強く表れ、柱状結晶の側面に凹凸があり、しかも柱状結晶間に隙間がある黒色の被膜が形成した。このような構造の存在は知られておらず、本研究によって初めて初めて見出されたものである。この黒色のチタン薄膜を大気中で加熱すると、酸化時に膨張するにもかかわらず、ルチル型酸化チタン微粒子で構成されたポーラスな酸化チタン薄膜が得られた。このポーラスな酸化チタン薄膜は著しく表面積が大きいことから、半導体センサー等へ応用できる可能性があることを指摘した。

第8章「陽極印加方式を用いたプラズマ発生装置による表面改質」では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で採用した陽極印加方式が、スパッタ装置以外のプラズマを利用した装置にも利用できると考え、酸素プラズマを用いた炭素繊維の表面改質および小物機械部品のプラズマ窒化処理の二つの課題を取り上げて検討した。陽極印加方式を用いる利点は、装置構造が簡略化できること、および接地電位にある導電性の基材にプラズマ処理できることである。炭

素繊維の表面改質では，数Wの微小電力で発生した酸素プラズマでPAN系高強度炭素繊維表面が改質できた．小物機械部品のプラズマ窒化処理では，ホローカソード放電による窒素プラズマで，炭素鋼粉焼結品およびステンレス鋼粉焼結品のいずれも窒化できた．陽極印加方式を採用することでこれらの処理装置の構造が単純化できたことから，陽極印加方式が円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置以外でも有効に利用できることが分かった．

最後に第9章「結論」では，本研究で得られた結果について総括した．

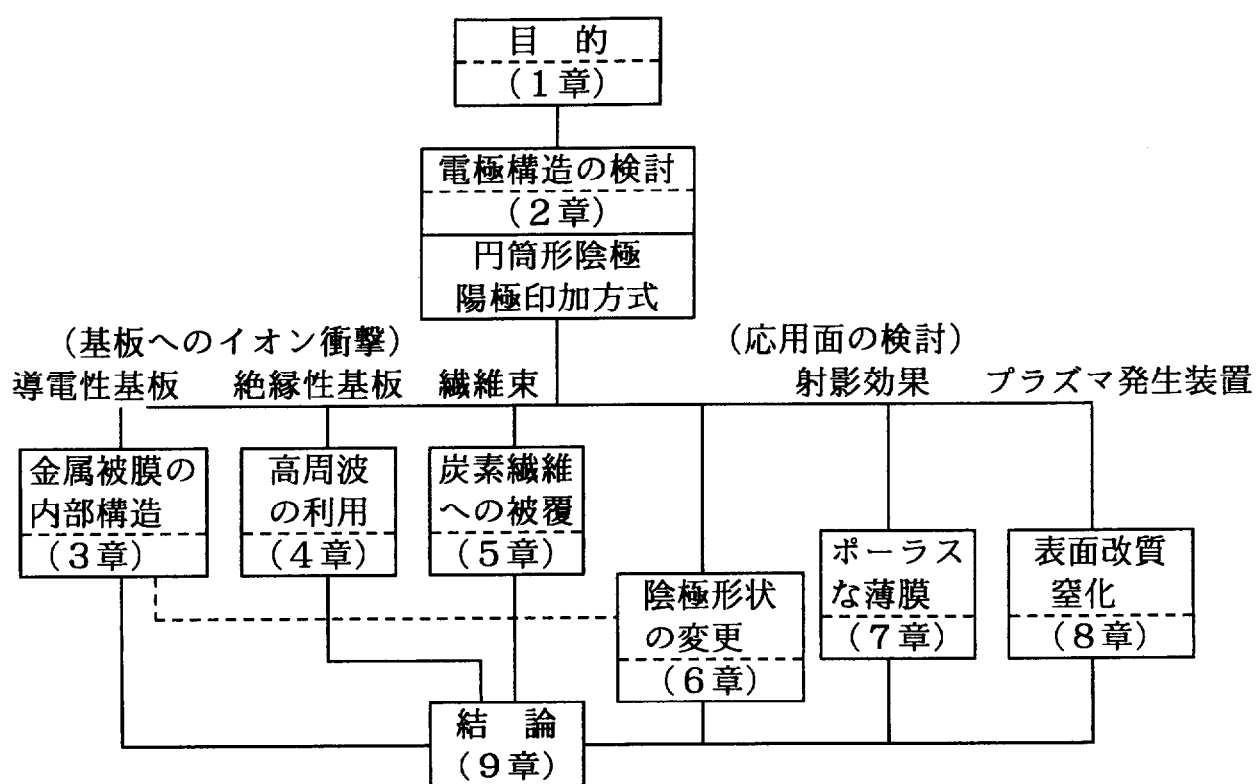


図 1 - 5 本論文の構成

第1章参考文献

- 1) 実用真空技術総覧, 実用真空技術総覧編集委員会編, 産業技術サービスセンター, (1990)p659.
- 2) J.S.Chapin: Res.Develop.(Jan.,1974)37-40.
- 3) F.M.Penning: US Patent 2,146,025(1936).
- 4) W.D.Gill and E.Kay: Rev.Sci.Instrum.,**36**(1965)277-282.
- 5) J.A.Thornton and V.L.Hedgcoth: J.Vac.Sci.Technol.,
12(1975)93-97.
- 6) J.A.Thornton, J.Tabock and D.W.Hoffman: Thin Solid Films,
64(1979)111-119.
- 7) J.A.Thornton: in *Deposition technologies for films and coatings*, (Noyes Publications, New Jersey,1982),Chap.5.
- 8) J.A.Thornton: Z.Metallkunde,Bd.**75**(1984)H.11,p847-854.
- 9) 福永秀春: 材料, **43**(1994)373-381.
- 10) T.Ohsaki, M.Yosida, Y.Fukube and K.Nakamura:Thin Solid Films, **45**(1977)563-568.
- 11) R.R.Kieschke, R.E.Somekh and T.W.Clyne: Acta metall.mater.,
39(1991)427-435.
- 12) M.L.Emiliani: AD Rep(USA) [AD-A258 119],1992.
- 13) N.Hosokawa, T.Tsukuda and T.Misumi: J.vac.Sci.Technol.,
14(1977)143-146.
- 14) J.A.Thornton: Metal Finishing, **77**(1979)45-49,87.
- 15) 小林春洋, 細川直吉著: 薄膜技術入門 (1992,総合電子出版社) p75.
- 16) 実用真空技術総覧, 実用真空技術総覧編集委員会編, 産業技術サービスセンター(1990)p623.
- 17) S.Hayakawa and K.Wasa: Journal of The Physical Society of Japan, **20**(1965)1692-1698.
- 18) B.A.Movchan and A.V.Demchishin: Fiz. Metal. Metalloved.,
28(1969)653-660.
- 19) J.A.Thornton: J.Vac.Sci.Technol.,**11**(1974)666-670.

- 20) J.Musil,S.Kadlec,V.Valvoda,R.Kuzel and R.Cerny :
Surface and Coatings Technology, 43/44(1990)259-269.
- 21) A.G.Dirks and H.J.Leamy : Thin Solid Films, 47(1977)219-233.
- 22) R.D.Bland, G.J.Kominak and D.M.Mattox, J.Vac.Sci.Technol.,
11(1974)671-674.
- 23) D.D.Wang and Takeo Oki : J.Vac.Sci.Technol.A, 8(1990)3163-3167.
- 24) D.D.Wang and Takeo Oki : Thin Solid Films, 185(1990)219-230.
- 25) 前田弘, 福富勝男ら : 金属材料研究所研究報告集 13(1992)167-177.

第2章 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の放電特性

2.1 緒言

直流2極スパッタ法は、陰極であるターゲットと陽極の間に直流電圧を印加して両電極間にグロー放電を発生させる方法である。同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の基本的な原理は、磁場を利用している点を除いて直流2極スパッタ法と同じであり、Thorntonらは、陽極の形状・配置について検討を加え、円筒形陰極の両端部に2個のリング状陽極を設ける方法を考案した¹⁾。スパッタ装置では、このように特定の構造の陽極を用いる場合（特定陽極）と金属製真空容器壁全体を陽極とする場合（不特定陽極）がある。円筒形陰極を用いる場合には陰極内面のみにプラズマを発生させる必要があり、しかも放電特性が基板による影響を受けないよう特定陽極方式が必要である。

そこで本章では、円筒形陰極を用いて細線状基板に長時間連続して成膜するのに適した特定陽極方式の電極構造を考察し、実際に装置を製作して装置の基本的な性能（放電特性、バイアス電流など）を調べる。

2.2 陽極部の検討

2.2.1 陽極印加方式の利点

グロー放電を発生させるためには陽極と陰極との間に電位差が必要とされるだけで、各電極の電位そのものは問題とはならない。ところが実際のスパッタ装置では、グロー放電によって生じた正イオンが陰極のみを衝撃し、真空容器壁を衝撃しないことが必要である。このため、陽極を接地し陰極に負電圧を印加する方式が用いられる。しかし、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、プラズマが主として円筒形陰極の内面に発生し、円筒形陰極の両端部から真空容器内に広がることから、なんらかの方法で円筒形陰極の内面にプラズマを集中させることができれば、円筒形陰極を接地し陽極に正電圧を印加する方式（以下では、陽極印加方式と称する）でもスパッタ成膜が可能であろう。

実際に陽極印加方式を採用できれば装置構造を著しく単純化することが可能

となる。陰極として円筒形の真空容器壁そのものを利用することすら可能である。また、陽極印加方式では基板電位を容易に変更できる。例えば、導電性基板を接地すると基板が陰極とほぼ同電位となり、基板が正イオンの衝撃を受ける。このことは、バイアス用電源を用いなくてもバイアススパッタが可能であることを示唆する。実際にスパッタ装置に陽極印加方式を採用した例は、SIP (Sputter Ion-Plating) 装置にみることができる。SIPは、マグネトロンスパッタ装置ではなく13Pa程度の高ガス圧下で成膜することを特徴とするスパッタ装置である。他のPVD法に比べ、装置の製造コストが安価でしかも密着性の良いTiN被膜が得られることが特徴であると報告²⁾されている。

2. 2. 2 設計指針

Thorntonらの開発した装置（図1-2参照）は、円筒形陰極に負電圧を印加する方式であるが、陽極に要求される基本的事項は陽極印加方式でも共通している。具体的には、（1）基板の設置を物理的に制限しないこと、（2）円筒形陰極の両端部をアルゴンイオンで衝撃させないためのシールドの役割をはたすこと、などである。陽極印加方式を採用する場合、これらに加えて円筒形陰極の両端部からプラズマが散逸するのを防止する機能が要求される。そのうえFRM用強化繊維などの細線状基板に連続的に被覆する場合には、長時間安定した成膜ができることが必要である。Thorntonらの装置構造では、エンドプレートと陽極間にわずかな隙間があり、この部分に膜が堆積し電氣的にショートするという問題点がある。

以上の点を考慮して電極部の設計に当たって次のような設計指針を設定した。

【装置の簡略化を計るために】

1) 陽極印加方式の採用

ただし、陽極はプラズマの散逸を防止するために先端がラッパ状に広がったリング状とし、さらに電子の捕集効率を上げるため長くする。

【連続成膜性能の改善】

1) 陽極－エンドプレート間のギャップ部の移動

2) 局所的磁場の採用

この設計指針に関して以下若干補足する。エンドプレートは成膜速度を大きくするために電子を放電空間内に追い返す働きがあるが、ここではエンドプレートを使用せずに陽極－エンドプレート間のギャップ部を移動させることにする。エンドプレートを用いないと成膜速度の低下が懸念されるが、プラズマの散逸を効果的に防止できれば、円筒形陰極内のプラズマ密度が高くなり高速化できる。局所的な磁場を採用することによって実際にスパッタされる陰極表面からギャップ部を離すことができ、しかも、陰極表面に発生する湾曲した磁場のために、電子を陰極内に追い返そうとする力が発生するのでプラズマの散逸防止にも効果があると思われる。

この設計指針にもとづいて考案した電極構造の概要を図2-1に示す。電極部の構造は上下対称なので、容易に直列に連結できる。異なる陰極材質で作製した二つの電極部を直列に接続することによって2層の金属膜を被覆することなども可能であろう。以下動作原理について簡単に触れる。陽極に正電圧を印加すると、接地電位ではあっても、円筒形陰極表面にそって負グロー部が形成され、陰極表面をアルゴンイオンが衝撃する。

この衝撃によって多方向にスパッタ粒子が放出され、円筒形陰極の中心軸上に置かれた細線状基板に付着する。基板表面へのスパッタ粒子の到達状況は中心軸に直交する方向では差がないことから、基板の全周に均一な成膜が期待できる。

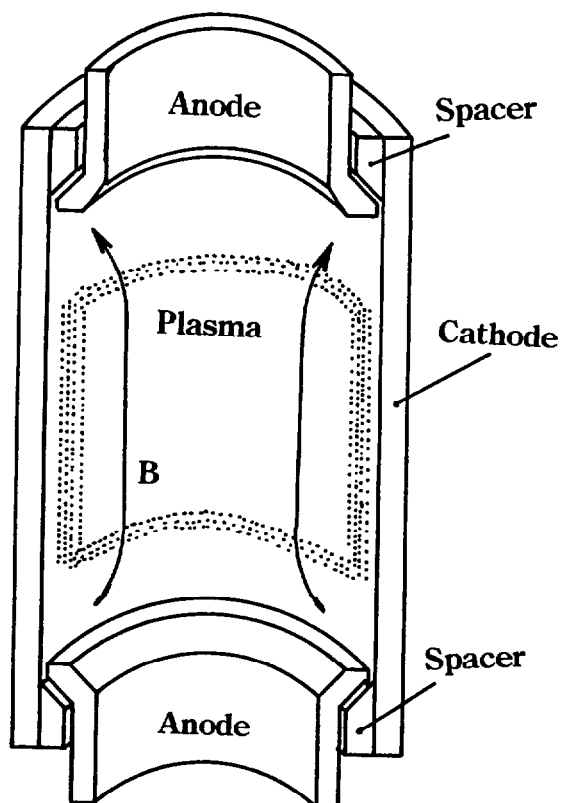


図2-1

円筒陰極型マグネトロンスパッタ
の電極構造

2. 3 実験方法

2. 3. 1 実験装置の概要

製作した円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の全体図を図2-2に示す。円筒形陰極は工業用純チタン丸棒（JIS H4650，1種，長さ130mm，外径100mm）を内径90mmに繰り抜いて作製した。ステンレス製のリング状陽極を陰極の上下に配置し，円筒形ステンレス容器内に挿入した構造である。ステンレス製円板に陽極を固定し，テフロン製円板でステンレス製円板をはさむことによって陽極を真空容器と電氣的に絶縁した。これらは取り外しが容易なように2分割フランジで固定した。排気系は，水冷バップル，3インチ油拡散ポンプおよび油回転ポンプ（150リットル毎分）で構成した。電極が設置されるステンレス製の容器は水冷できるよう二重管とし，その外周に電磁コイルを巻いた。また，連続的に被覆するための細線の巻取り装置は，陰極の上下に設置した。アルゴンガスは，微量流量調整バルブにより装置内に導入した。正電圧はチョークコイルを介して上下の陽極に印加した。

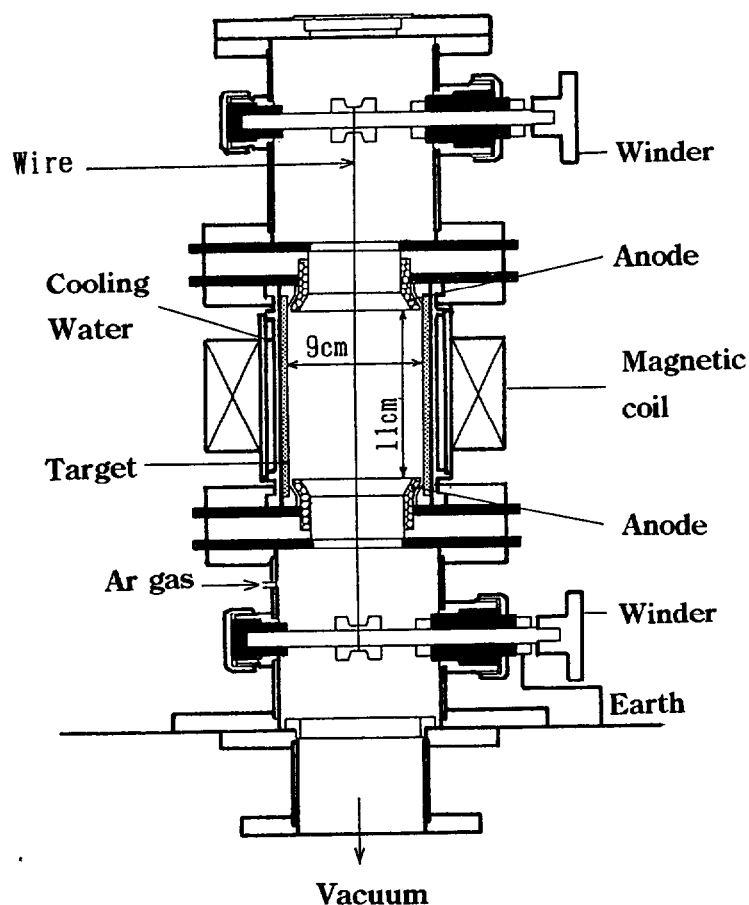


図2-2 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の全体図

2. 3. 2 放電特性と基板バイアス電流の測定方法

陰極は、測定に先立ち充分にクリーニングした。放電特性の測定は、基板を設置せず、装置内を真空 (1.33×10^{-3} Pa以下) にした後アルゴンガスを所定のガス圧まで導入して行った。次に、コンスタンタン線 (熱電対用素線, 直径0.508mm, 電気抵抗 $2.41 \Omega/\text{m}$, 長さ1000mm; 温度上昇に伴う抵抗変化が少ないために使用する) あるいは鉄線 (熱電対用素線, 直径0.508mm, 電気抵抗 $0.62 \Omega/\text{m}$, 長さ1000mm; 比較のため) をスパッタ装置内の巻取り装置部に一本設置した。巻取り装置 (ステンレス製) の真空外部分の一端を電流計を介してアースに接続した。巻取り装置は、本体容器とは絶縁した。放電を開始すると細線に電流が流れた。以下ではこの電流計の読みをバイアス電流と表す。

2. 4 実験結果および考察

2. 4. 1 放電特性の特徴

成膜以前にチタン製陰極表面をあらかじめクリーニング (コンディショニング) しなければならないので、以下の方法でクリーニングした。まず旋盤で中繰り加工を施した後、サンドペーパー研削, 超音波洗浄を行った。その後スパッタ装置内に設置し, グロー放電によって発生したアルゴンイオンを陰極表面に衝突させてイオンクリーニングした。陽極に正電圧を印加すると, 円筒形陰極内面ばかりでなく真空引き用の配管内でも放電が発生していたので, 真空容器内の金属壁をテフロンシートで覆って以降の実験を行った。イオンクリーニングが終了すると, 陰極のチタン原子が著しくスパッタされ, チタン原子の発光色である青色に変化し, 放電電流が増加した。円筒形陰極を取り出して詳細に観察すると, スパッタ部 (実際に陰極表面がスパッタされた部分) が円筒形陰極の中心部に軸方向で約45mmの長さにわたり観察された。両端部では, わずかに被膜が付着していた。円筒形陰極の内面全体がクリーニングされないのは, 局所的な磁場のために陰極表面のイオン電流密度が一様でないことに起因するので, 以下に, このために生じる影響を考察する。

一般に陰極表面における単位面積, 単位時間当たりのスパッタ粒子放出速度 S (以下ではスパッタ速度と表す) は, 次のように表される。

$$S = i_+ \cdot \eta(\varepsilon) / e_i \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

ここで, $\eta(\varepsilon)$ は陰極材料のスパッタ率, i_+ はイオン電流密度, e_i はイオ

ンの電荷量を示す（厳密には2次電子放出係数の補正が必要）。円筒形陰極の場合には，スパッタされた粒子が基板に付着することなく散乱して，再び陰極表面に付着する割合が大きい．そのため，磁場の弱い陰極表面の特定な位置では， i_+ に起因するスパッタ速度が，再付着速度より小さくなることが考えられる．再付着速度は，主に磁場の強い位置におけるスパッタ速度に依存するので，スパッタ電流を一定とすれば再付着速度はほぼ一定である．したがって，イオン電流分布が著しく不均一な場合には，ある臨界値以上のイオン電流密度でイオン衝撃される陰極表面のみがスパッタで削られる．実際に陰極表面にスパッタ部と膜付着部が観察されたことから，イオン電流分布が著しく不均一であり，スパッタ部から遠く離れた陽極にはスパッタ粒子が付着しにくいことがわかる．

基板（細線）を設置しないで，本装置の放電特性を調べた結果を図2-3に示す．1A近い放電電流が，300V程度の低い放電電圧で得られることがわかる．放電電流は，電磁コイルに通電する電流を増加させると増加した．したがって，磁場は効果的に作用していると言える．詳細に観察すると，電磁コイル電流が2.5A付近でわずかに放電電流が減少する傾向が見られた．これは不均一な磁場

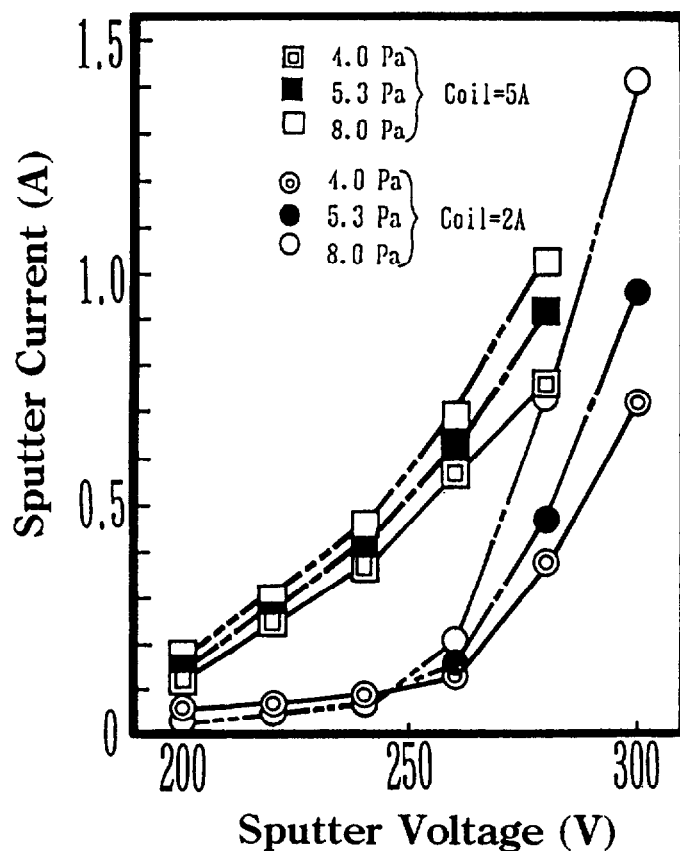


図2-3 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の放電特性

の形成に起因し、陰極表面でのイオン電流密度の大きい部分の面積が減少したためと考えられる。円筒形陰極の軸上における磁場は、別途ガウスメータで測定した。電磁コイルに2A通電した場合には $1.4 \times 10^{-2} \text{T}$ 、5A通電した場合には $3.5 \times 10^{-2} \text{T}$ であった。イオン電流密度の最大値は、円筒形陰極内面のクリーニングされた面積から概算すると $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 程度であった（陰極表面のエロージョン領域は、直径；90mm，幅；約45mmであった）。この値はエンドプレートや湾曲した磁場を用いない古典的な同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置よりも数倍大きい³⁾。電源の定格電流が1.5Aのため、300V以上の放電電圧における測定は行わなかったがさらに大きな放電電流を得ることも可能であろう。低電圧、大電流型であることが円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置放電特性の特徴であり、平板マグネトロンスパッタ装置よりもこのような傾向は著しいと言える³⁾。

2. 4. 2 バイアス電流の起因

電磁コイルに2A通電し、コンスタンタン線あるいは鉄線を基板としてスパッタした場合、それらの線の周囲に負グローおよびアストン暗部が形成した。巻取り装置をアースしている導線間に挿入した電流計は数mA程度を示し、線から

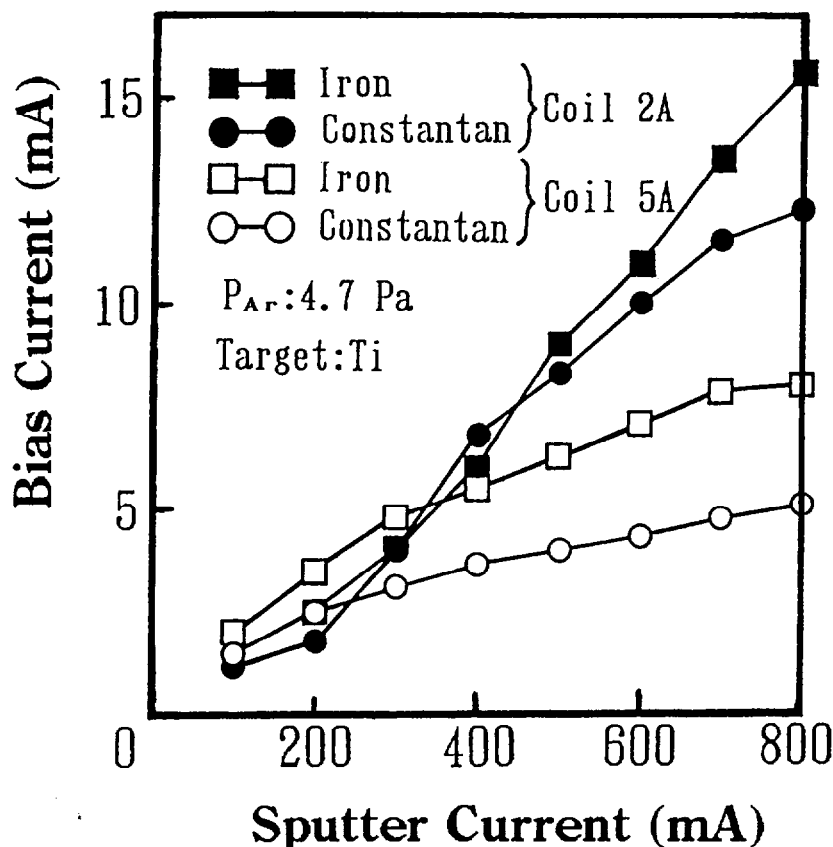


図2 4 細線状基板におけるバイアス電流

アースに向かって電流は流れた。このことは線表面が正イオンの衝撃を受け、ほとんどの正イオンが線表面上で電子と再結合することによって中性化し、電流変化となっていることを示唆した。そこで、おのこの線について放電電流を100mAから800mAの範囲で変化させてバイアス電流を測定した。結果を図2-4に示す。放電電流を増すと、それにもなってバイアス電流は増加した。バイアス電流は、コンスタンタン線よりも電気抵抗の小さい鉄線の方が大きな値を示した。バイアス電流は、電磁コイルに5A通電して同様に測定すると、2Aの場合と比較して小さくなる傾向を示した。すなわち、磁場が強くなるとバイアス電流は減少した。この傾向は図2-3の放電特性における磁場の効果と逆になっている。磁場が強い場合、陰極内のプラズマが壁面に集中して負グロー部が狭くなっていたことから、この現象は陰極付近の負グローの広がり起因すると思われる。そこで以下に磁場の影響を考察するため円筒形陰極内の電子の運動を考察した。

陰極表面に垂直な電場Eが存在するとし、さらに円筒陰極中心軸をZ軸、磁場BがZ軸に平行であるとする。このとき電子の運動方程式は、

$$\begin{aligned} m(dv_x/dt) &= -e(E + v_y B) \\ m(dv_y/dt) &= e v_x B \\ m(dv_z/dt) &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

となる。ただし、eは電子の電荷、mは電子の質量を示し、 $E = (E, 0, 0)$ 、 $B = (0, 0, B)$ とおいた。(2-2)式を解くと、

$$\begin{aligned} v_x &= (eE/m\omega) \sin \omega t \\ v_y &= (eE/m\omega) (1 - \cos \omega t) \\ v_z &= \text{一定} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

が得られる。ここで ω は、 $\omega = (eB/m)$ である。(2-3)式は、電子が陰極表面付近をサイクロイド運動をしながら軸方向に等速度運動することを示している。したがって、磁場が強ければ強いほど電子が陰極近傍に拘束され、負グロー部が狭くなることがわかる。

磁場の強さを変化させて、負グローの広がりの影響をさらに詳しく調べた。電磁コイルに流す電流を変化させ、200mAの放電電流を得るのに必要な放電電圧と、その時のバイアス電流を測定した結果を図2-5に示す。この際、基板にはコンスタンタン線を使用した。電磁コイルを0~2Aの範囲で増加させると、それにつれて放電電圧とバイアス電流は共に著しく減少したが、電磁コイル電流

2A以上では両者ともほぼ一定になった。

以上の結果から次のように結論した。

- (1) 陽極－陰極間の放電及び陽極－線表面間の放電は同時に起こり，両者の放電電流は分離して観測されない。
- (2) 陽極－線表面間の放電電圧は，線を衝撃する正イオンが線表面上に集まったために発生した正電圧のため，直接印加した放電電圧より見かけ上減少している。このため，基板である線の電気抵抗によってバイアス電流は影響を受ける。
- (3) バイアス電流値は線上に集まった正イオン量に対応している。電磁コイル電流を増したときのバイアス電流の低下は，集まった正イオン量の減少を意味している。
- (4) 磁場を強くすると，陰極付近に発生するプラズマは陰極壁面近くに集中し，バイアス電流値は減少する。

なお，スパッタ成膜中，急激にアルゴンガス圧を200Pa程度まで増加させたところ，陰極表面近傍と基板である線の周囲のみ発光を続け，他の空間は発光せず二つの放電が分離されて観察された。また，真空容器内のゴミが巻き上げられ，このゴミが発光して円筒陰極内を回転する様子が観察された。これらは磁

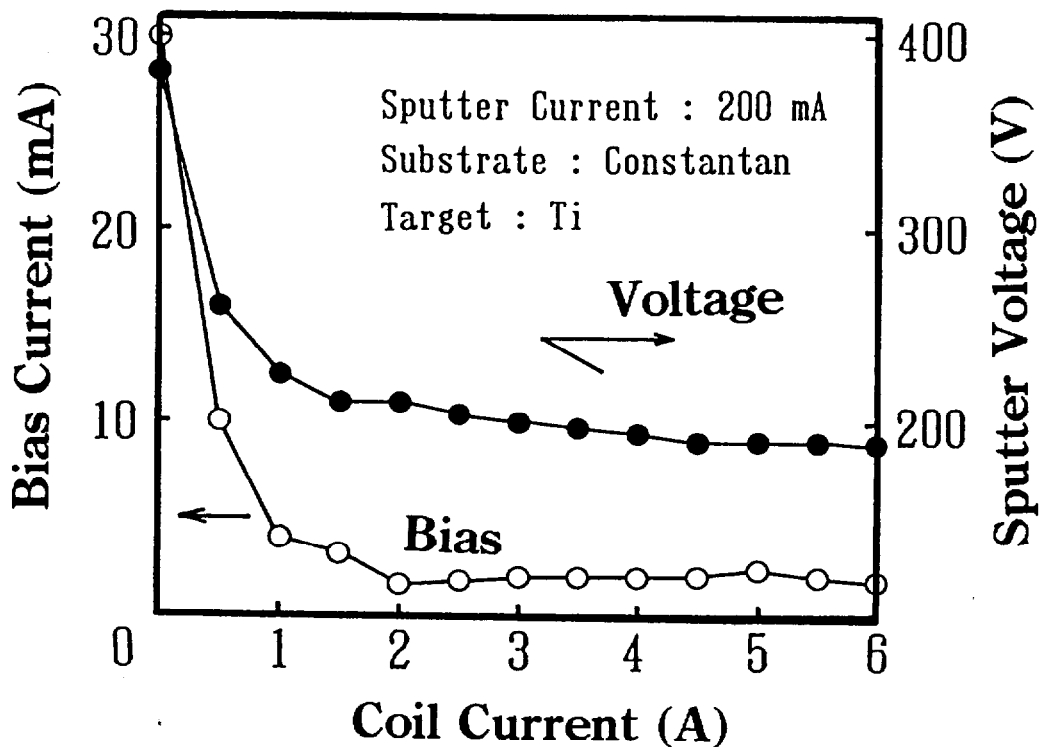


図2-5 電磁コイル電流に対するバイアス電流の変化

場の影響で電子が円筒陰極内を回転するのに対応した現象と思われる。

成膜中に線の表面を衝撃している正イオンの数やそのエネルギーを正確に把握することはできない。そこでバイアスパッタでは一般に負バイアス電圧（陽極電位を基準として）が一つの指標として用いられる。陰極を衝撃するイオン電流密度は、チャイルド・ラングミュアーの式によればシースの両端にかかる電圧とシースの厚みに依存し、シースの両端にかかる電圧は陽極と基板表面の電位差に近似的に等しい²⁸⁾。ところが、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、基板電位が基板である線の電気抵抗に影響されるので、イオン衝撃効果のおおよその傾向を知るためには、バイアス電流をモニターすることが有効であろう。

基板を衝撃するイオンの分布は一様でないので、放電の状況を離散化した図2-6に示す多重直流回路モデルを用いて、イオン電流の分布を検討した。図中の R_p および r_p は、離散化した放電に関する抵抗、線の抵抗をそれぞれ示す。図2-6は単純な並列回路であるので、 $r_p = 0$ の場合にはそれぞれの R_p に流れる電流は一定である。ところが $r_p \neq 0$ ではキルヒホッフの法則から抵抗 R_p に流れる電流は、

$$i_n - (2 + r_p/R_p)i_{n+1} + i_{n+2} = 0 \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

を満たす必要がある。ここで、 i_n 、 i_{n+1} および i_{n+2} は、それぞれ n 番目、 $n+1$ 番目、 $n+2$ 番目の抵抗 R_p に流れる電流を示す。 $n=0$ のとき $i_0=1$ 、 $n=m$ (n の最大値)のとき $i_m=0$ とおき(2-4)の差分方程式を解くと、 i_n は、

$$i_n = \sinh(m-n)\lambda / \sinh m\lambda \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

と表される。ただし、 $\lambda = \cosh^{-1}(1 + r_p/2R_p)$ である。(2-5)式から、 $r_p \neq 0$ の時に基板を衝撃するイオン数は、基板の接地位置から離れるにしたがっ

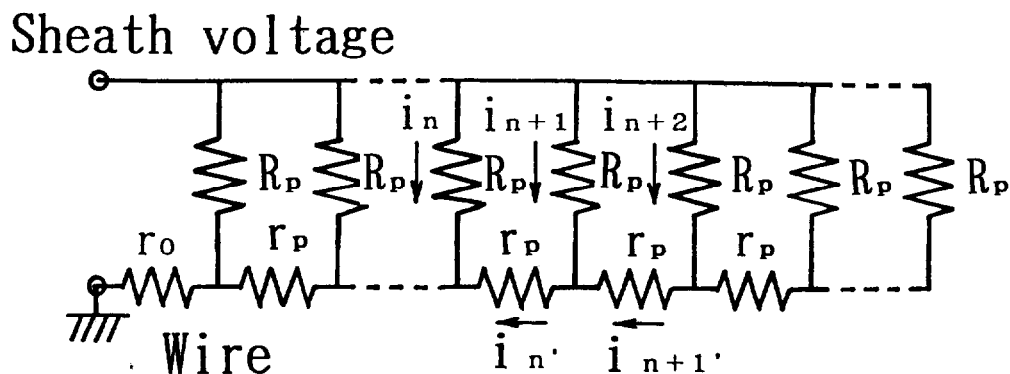


図2-6 放電状況を離散化した多重直流回路

て減少する．さらにこの減少傾向は， r_p/R_p が大きい程著しいことがわかる．測定されるバイアス電流は全ての i_n の総計であるから，バイアス電流は，基板へのイオン衝撃効果を平均的に表していると解釈される．

2. 4. 3 陽極－基板間の放電特性

以下に陽極－陰極間の放電と陽極－線表面間の放電が互いに影響しあう度合をさらに詳しく検討する．

円筒形陰極の中央部をテフロン製円筒（長さ100mm）で置き換えると，上下のチタン製リング部および線が陰極として作用し，三か所に分離した放電が観察された．2. 3. 2と同様にして測定したバイアス電流を図2-7，図2-8に示す．図2-7は，図2-3とまったく同様な傾向を示した．図2-8は，図2-5と著しく異なり磁場の強さに応じてバイアス電流は増加した．これは，基板である線のまわりの放電のみに着目すると，正マグネトロン方式に類似した状態に電極があると言えるので， $E \times B$ ドリフトによって細線の周辺の電子が細線の周囲を回転するためと思われる．陰極付近と線表面付近に発生する放

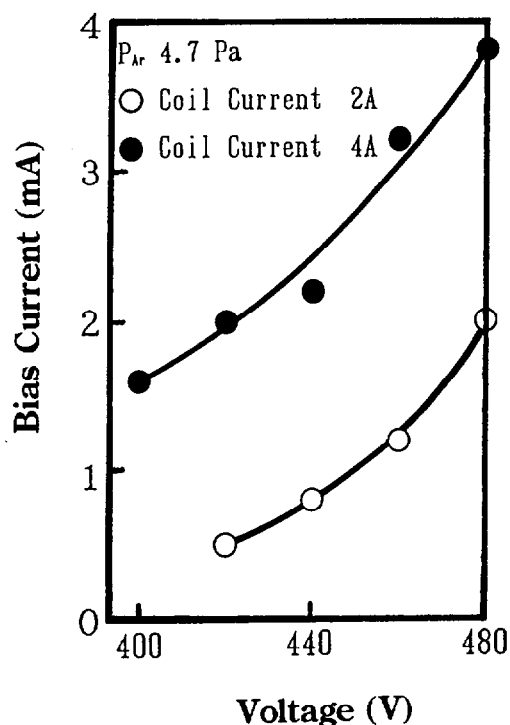


図2-7 基板周辺の放電のみによる
バイアス電流（放電電圧による変化）

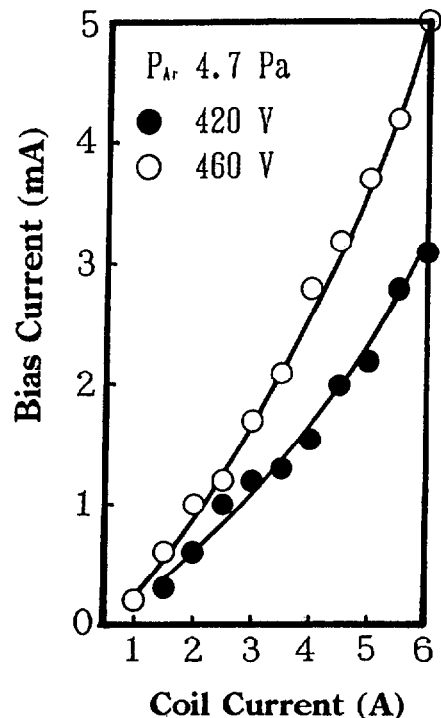


図2-8 基板周辺の放電のみによる
バイアス電流（電磁コイル電流
による変化）

電が分離されていない通常のスパッタ状態においても、磁場を強くすると線付近に発生するプラズマの密度は上がり、バイアス電流は増加すると考えられる。一方、前述したように、磁場を強くすると線付近に発生するプラズマが陰極壁面近くに集中してバイアス電流を減少させる。図2-3では、電磁コイル電流2A以上でバイアス電流がほぼ一定となっているが、この相反する効果が相殺されたためと解釈できる。

2. 5 陰極サイズに関する考察

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、陽極ばかりでなく陰極の構造、大きさ（サイズ）も重要な因子である。そこで以下に陰極サイズの影響について検討する。

成膜速度を向上させるには、円筒形陰極の内径が小さく、しかも長い円筒が効果的と思われたので、アルミニウム製円筒（内径；30mm，長さ；280mm）を用いた装置を別途試作した。陰極材質をアルミニウムとしたのは、陰極表面が酸化しやすいので、アルミニウム被膜が高速に成膜できれば他の金属被膜でも容易に成膜できると考えたからである。実際に成膜を試みたところ、予想に反して著しく成膜速度は小さかった。装置を分解してアルミニウム製円筒陰極内を観察した結果、陰極面のクリーニングが十分にできないために成膜速度が向上しないことがわかった。このことから、陰極表面のコンタミネーションの問題を指摘できる。

陰極表面が酸化されている状態でプリスパッタを行うと、最初にスパッタされるのは表面の酸化物である。スパッタされた粒子の大多数は、放電空間内のほとんどの壁面が円筒形陰極の表面であるので、再び陰極表面に到達することになる。陰極表面に付着したアルミニウム原子は、ガス中に含まれる残留酸素あるいはスパッタされて空間に放出された酸素ガスによって再び酸化するので、陰極表面の酸化物が容易に除けない。このような現象は、大きな排気速度を持つ真空ポンプを用いることによって多少改善できるであろう。正マグネトロ方式では棒状陰極を細くすればするほど、スパッタ粒子が逆拡散しても陰極表面に付着しにくくなるのでこのような問題は発生しない。

一方、Petrovらは⁴⁾、同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置の陰極サイズについて、成膜速度および成膜の効率の観点から検討した。その結果、アルゴン

ガス原子とスパッタ粒子の衝突がない場合成膜速度 R_{dp} は、 $R_{dp} = \alpha S$ で表され、陰極の内径および基板の大きさに影響されないことを指摘した。ここで、 α は基板へのスパッタ粒子の付着確率、 S は陰極表面のスパッタされる速度を示している。一方、電力効率は陰極内径が小さいほど高いことを指摘し、内径16mmの純銅製陰極を用いた実験も行っている。

以上の考察から、アルゴンガス圧、陰極材質、排気速度、電力効率などを総合的に検討して陰極内径を決定すべきであると言える。

2. 6 結 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の電極部の設計に当たり、装置構造を簡略化するために陽極印加方式を採用し、さらに成膜速度を向上するために局所的磁場を印加する等の設計指針を設定した。このような設計指針にもとづき実際に装置を製作して装置の放電特性を調べた。主な研究結果は以下の通りである。なお、Thorntonらが開発したCylindrical Hollow Magnetronは、円筒形陰極内部に発生するプラズマの均一性を確保することに重点をおいた構造であるが、本研究の設計指針ではこの点に関して特別な配慮はなされていない。

- (1) 陽極印加方式を採用することで装置構造を著しく簡単化することができた。
- (2) 300V程度の低い放電電圧でおよそ1Aの放電電流が得られたことから、低電圧、大電流型の放電特性を持つ装置であることが分かった。また、実際にスパッタされた陰極表面の面積から陰極表面を衝撃する正イオンの最大電流密度を求めると約10mA/cm²であった。
- (3) 陽極－陰極間のギャップ部にはスパッタ粒子がほとんど付着しないことから、高速で、しかも長時間の連続成膜が可能であることが分かった。
- (4) 導電性基板を接地した際に基板を衝撃する正イオン量を評価するため、基板からアースに向かって流れる電流を測定した。その結果直径0.5mmの鉄線の場合およそ10mAのバイアス電流が流れることが分かった。このことから、バイアス用電源を使用せずにバイアススパッタと同様な効果が得られることが示唆された。
- (5) バイアス電流に対する局所外部磁場の影響を詳細に調べた結果、磁場を強くすると、基板周囲に発生するプラズマの密度は増大するが、一方、

陰極壁面付近のプラズマは陰極表面に集中し局所的になる傾向を示すことから、磁場強度に対するバイアス電流の変化は、この相反効果のために大きくならないことを明らかにした。

第2章参考文献

- 1) J.A.Thornton and V.L.Hedgcoth: J.Vac.Sci.Technol., 12(1975)93-97.
- 2) M.H.Jacobs: Surface and Coatings Technology, 29(1986)221-237.
- 3) J.A.Thornton: in *Deposition technologies for films and coatings*, (Noyes Publications, New Jersey,1982),Chap.5,p210.
- 4) I.G.Petrov, J.S.Koutev and V.I.Orlinov: Bulg.J.Phys., 13(1986)273-279.

第3章 金属被膜形成に及ぼす イオン衝撃効果

3.1 緒言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では斜影効果とその幾何学的構造ゆえに大きく緻密なスパッタ膜が形成され難い¹⁾。したがって射影効果の影響を除くための何らかの対策が必要である。一方、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、導電性基板の場合、基板を接地すると基板が正イオンの衝撃を受けることから、第2章で指摘したようにバイアス用電源を使用せずにバイアススパッタと同様な効果を期待できる。さらに、陰極面積が基板の表面積よりも著しく大きいという幾何学的特徴から、大きな成膜速度が得られると考えられるので、基板電位を陰極電位よりも低くし、正イオンを著しく加速して基板に衝突させながら成膜することなども可能であろう。一般にバイアススパッタ法は、基板ホルダーにDC電圧またはRF電圧を印加しながら成膜する方法であり、膜純度の向上、組成制御あるいはステップカバレッジの改良などが期待されている。しかし、正イオンの基板への衝撃はスパッタ膜の内部構造にも影響を及ぼすので、被膜の内部構造の制御、および基板と被膜との密着性の向上にも役立つと考えられる。

そこで本章では、導電性基板を接地する方法、およびバイアス用電源を用いて成膜する方法について、金属被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果を被膜の内部構造および被膜と基板との密着性の観点から調べる。

3.2 実験方法

3.2.1 成膜方法

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置（図2-2参照）を用いて、基板材質および電位状態の異なる実験1、実験2および実験3の3種類の成膜実験を行った。以下にこれらの概要を示す。

[実験 1]

陰極には下記の 3 種類の材質のものをを用いた。

- (1) チタン (JIS H4650, 1 種)
- (2) アルミニウム (JIS H4040 A1050)
- (3) 耐熱鋼 (JIS G4311 SUH310S)

基板には被膜断面の観察が容易なシャープペン用芯 (三菱鉛筆 KK, HB, 直径 0.3mm) をを用いた。シャープペン用芯は上下の巻取り装置に鉄線を張り、これより約 5mm ほど離して別の鉄線で結び付けることによって円筒形陰極の中心軸上に設置した。成膜条件は、アルゴンガス圧 4Pa, 成膜時間 7.2ks とした。電磁コイルには 2A 通電した。放電電圧は放電電流が 500mA になるように調整した。放電電圧は陰極材質によって異なり 320~360V の範囲であった。それぞれの陰極ごとに、シャープペン用芯を電氣的に絶縁した場合 (この場合を A 法とする) とアースした場合 (B 法とする) について成膜した。

[実験 2]

チタン製陰極を用い、さらに基板に負電圧を印加するために上部の巻取り装置の真空外の部分に定電圧電源 (500V, 500mA) を接続した。タフピッチ純銅線 (JIS H3260, C1100, 直径 1mm, 長さ 300mm) を吊り下げ、円筒形陰極の中心軸上に設置して基板とした。成膜条件を以下に示す。アルゴンガス圧 6.7Pa, 成膜時間 3.6ks に固定した。放電電圧は約 220V であり、放電電流が 900mA になるよう調整した。電磁コイルには 2A 通電した。基板を電氣的に絶縁した場合 (A 法) とバイアス電圧を 0V (B 法), -50V, -100V および -200V とした 5 種類のバイアス条件で成膜した。ただし、定電圧電源の電圧計の読みをバイアス電圧として表示しているので接地電位が基準となっている。

[実験 3]

純チタンは六方晶構造の金属であるので、体心立方晶構造の β チタン合金²⁾ の場合と比較するために純チタンおよび β チタン合金製陰極を用いた。この β チタン合金は、住友金属製 Ti-20V-4Al-1Sn 合金で β 単相の組織を持っている。基板には、延性材料基板としてタフピッチ純銅線 (直径 1mm) と電線用銅線 (直径 0.17mm, 引張り試験用) を、脆性材料基板としてタングステン線 (直径 0.5mm) とシャープペン用芯を使用した。成膜に際してはバイアス電圧のみを変えることにし、その他の条件は実験 2 と同じにした。

3. 2. 2 基板クリーニングの方法

基板の前処理は被膜の密着性を向上させるために重要な要素であるので、基板の洗浄は、アセトンを含ませたガーゼで線表面を強くこすることによって行った。しかし、この洗浄だけでは十分でないと思われたので、実験2では火花発振式高周波発生回路を巻取り装置に接続して高周波電圧を印加し、基板である線のまわりにプラズマを発生させてクリーニングする方法を用いた。プラズマ処理時間は180secとした。クリーニング時の状況を以下に述べる。

基板タブピッチ純銅線を上部の巻取り装置に吊し、アルゴンガス圧は6.7Paとした。高周波発生回路への入力電圧を上昇させると、火花ギャップ部で放電が開始し、同時に純銅線のまわりにプラズマが発生した。ビデオカメラで発光の様子を詳細に観察すると、周期的な発光強度の変動が見られた。高周波発生回路の出力を電気抵抗を介して分圧し、出力波形を観察したところ、0.02秒間隔で火花ギャップ部が放電し、火花ギャップ部での放電開始後約4 μ sの間およそ-500Vの負バイアス電圧が基板に発生していることがわかった。以上の結果から、連続的とはいえないものの、基板のクリーニングは十分に可能と判断した。火花発振式高周波発生回路は最も容易に高周波電圧が得られるので、簡便な基板クリーニング法と言える。

3. 2. 3 バイアス電流の測定

第2章で述べたように、基板をアースに接続するとイオン衝撃によって基板からアースに向かって電流が流れる。このときアース電位以下の負電圧を基板に印加すると、より大きな電流が流れると期待されるので、以下の条件でバイアス電流を測定した。上部の巻取り装置に直径1mmのタブピッチ純銅線を吊し、アルゴンガス圧は6.7Paとした。放電電圧を調整して放電電流300mA, 500mA, 700mAおよび900mAのそれぞれの場合について、2. 3. 2と同様にしてバイアス電圧とバイアス電流との関係を測定した。この際電磁コイルには2A通電した。

3. 2. 4 内部構造の観察と曲げ試験

実験1では、被覆形成後のシャープペン用芯を中心部付近で折り走査電子顕微鏡（日本電子株, T-200）でその破断面を観察した。実験2では、純銅線の被覆されている部分（長さ：約150mm）の中央をニッパーで切断し、切断面付近で被膜が割れて膜の破断面が観察できる場所をさがして観察した。実験3で

は、基板が純銅線の場合は実験2と同様に、シャープペン用芯とタングステン線の場合は実験1と同様にしてそれぞれ観察した。このような簡便な方法でも、ほとんどの試料で膜断面の観察が可能であった。

また、実験2で得られた被覆純銅線を直径6mmの鋼製丸棒に手で注意深く巻付け、被膜の割れおよび剥離状態を目視および走査電子顕微鏡（日本電子㈱，T 200）で観察して密着性を評価した。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 被膜の内部構造

ここでは、実験1で電氣的に絶縁した場合（A法）とアースに接続した場合（B法）に形成された被膜（チタン、アルミニウムおよび耐熱鋼）のSEM観察結果について述べる。得られたSEM写真を図3-1～図3-3に示す（図中(a)はA法での被膜、(b)はB法での被膜を示す）。

A法では、チタン、アルミニウム、耐熱鋼のいずれの被膜も柱状晶構造が認められた。アルミニウム被膜は、最も柱状結晶が顕著に成長し、柱と柱の間に空隙が認められた（図3-1(a)）。耐熱鋼被膜は、幅の広い柱状晶構造であった。これに対し、B法では、明確な柱状晶構造は見られず、緻密な構造であった。また、いずれの被膜も剥離せず、しっかりと密着していた。

被膜の厚さを表3-1に示す。被膜の厚さから計算される成膜速度は、被膜材質および基板の電位状態によって異なるが、およそ5～10 μ m/hであった（ただし、膜厚分布が一様でないので最も厚い位置での値である）。別途、真鍮線（直径；0.45mm，A法）を1m/hの巻取り速度で連続的に巻取りながらチタン被膜を成膜したところ、0.8 μ mの厚さであった。したがって、スパッタ成膜としてはかなり高速であると言える。ただし、B法の膜厚は、A法と比較していずれも著しく小さくなっていた。とくにチタン被膜では、シャープペン用芯の表面の凹凸を埋めて平滑化するように被膜が生成しているのが観察された（膜厚が判然としなかったので表3-1では除いた）。A法における基板電位は、陽極電位に対しわずかに低い電位にあるものの陰極に対しては300V程度の正電位を確保しているのでアルゴンイオンの衝撃の影響は少ないと思われる。これに対しB法では、基板のまわりに負グローが観察されるのでイオン衝撃が著しい。

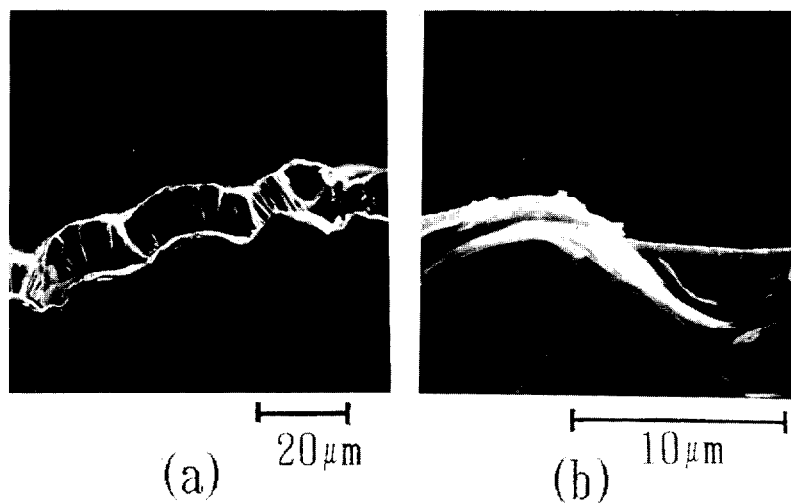


図 3 - 1 A 法 ((a)) と B 法 ((b)) で成膜した純チタン被膜の破面

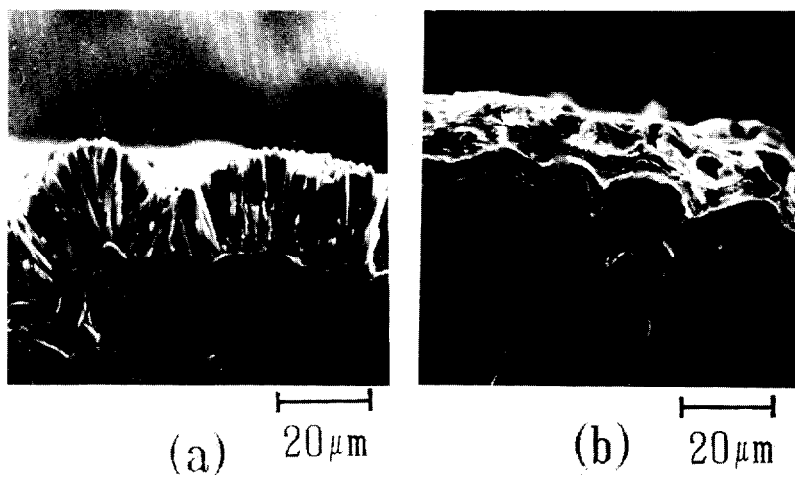


図 3 - 2 A 法 ((a)) と B 法 ((b)) で成膜したアルミニウム被膜の破面

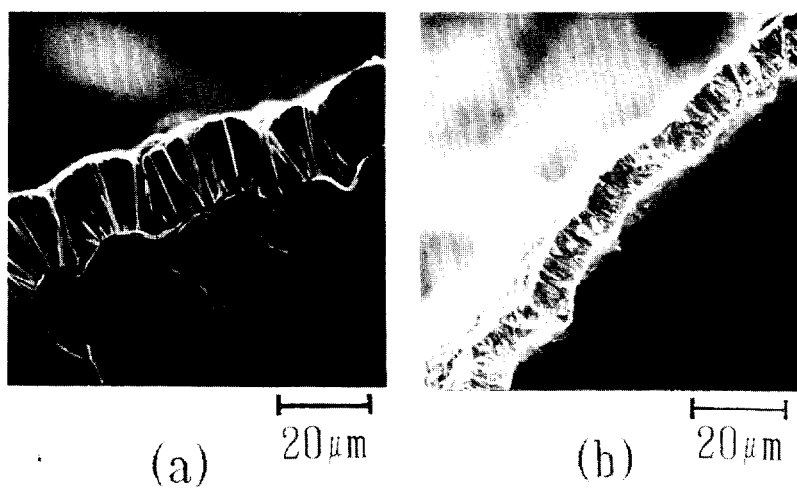
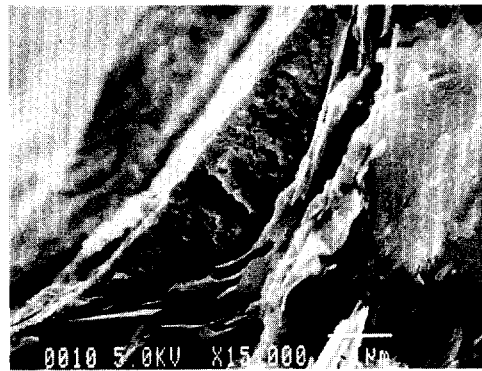
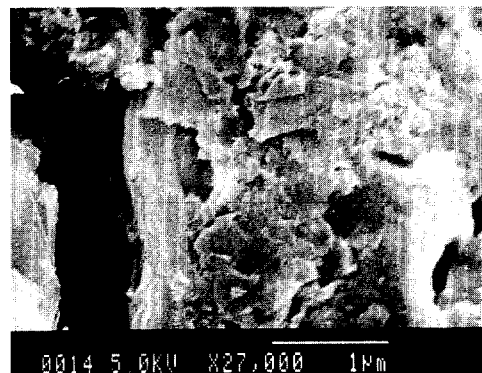


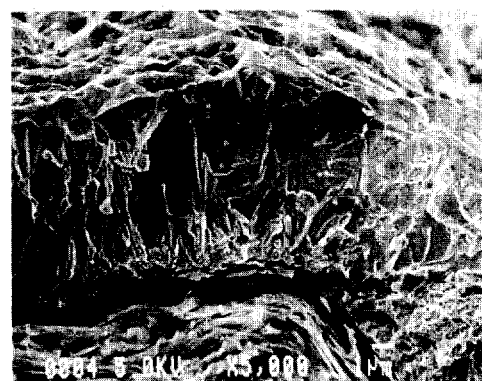
図 3 - 3 A 法 ((a)) と B 法 ((b)) で成膜した耐熱鋼被膜の破面



(a)



(b)



(c)

- (a) チタン被膜
- (b) アルミニウム被膜
- (c) 耐熱鋼被膜

成膜条件：B法
基板：シャープペン用芯

図3 4 高分解能SEMで観察された被膜破面

膜厚は、表3-1に見られるように、A法に対しB法では半分以下であった。通常のDCバイアスパッタによって再スパッタのために膜厚が減少する割合は、3～5割程度である。B法にみられる膜厚減少の割合は、これより大きいことから、再スパッタによって膜厚が減少しただけではなく、イオン衝撃によってスパッタ粒子の基板表面での拡散が促進され、緻密な膜が生成したために膜厚が減少したものと考えられる。

表 3 - 1 A 法と B 法による膜厚の違い

Target	Titanium	Aluminum		SUH310S	
Method	A	A	B	A	B
Thickness(μm)	10~12	20~24	14~18	8~20	8~12
Deposition					
Rate($\mu\text{m/h}$)	5~6	10~12	7~9	9~10	4~6

本装置で得られた被膜の内部構造はスパッタ膜の内部構造に関する Thornton モデルから考察すると，A 法で被覆された膜はいずれの被膜も Zone I に属する構造である．これに対し B 法では Zone T に属した構造と考えられる．Zone T の構造は，微細な繊維状の結晶粒から形成されているのが特徴である．この点の確認は高分解能 SEM 観察 (FE-SEM, JEOL, JSM-890S) で行った．SEM 写真を図 3 - 4 に示す．B 法でのチタン被膜は，図 3 - 4 (a) に示したように微細な繊維状の結晶粒が確認される．アルミニウム被膜および耐熱鋼被膜では，繊維状の結晶粒を確認できないが，太い柱状晶構造は認められない．このことから，アルミニウムおよび耐熱鋼のいずれの被膜も Zone T に属する緻密な被膜であると考えられる．図 3 - 1 (b) に見られるように，チタン被膜の場合，基板の凸部への被膜は極端に薄く凹部を埋めるように被膜が生成している．これはアルゴンイオンの衝撃効果を顕著に示していると解釈できる．したがってスパッタ膜の内部構造に関する Thornton モデルから，基板へのイオン衝撃効果は基板温度の上昇およびアルゴンガス圧力の低下に対応しており，本装置では実質的な成膜領域を Zone I 領域から Zone T 領域へ移動できるといえる．

3. 3. 2 負バイアス電圧印加時のバイアス電流

負バイアス電圧を基板に印加した際のバイアス電流を測定した．結果を図 3 5 に示す．バイアス電圧を大きくするとバイアス電流は増加した．放電電流 (成膜用電源の電流) を増加させてもバイアス電流は増加した．基板である線の直径，電気抵抗の差異によってもバイアス電流が変化するので，直径 0.5mm のコンスタンタン線で同様に測定したが，純銅線の場合と大差なかった．

通常，バイアススパッタにおける基板電位は陽極より低く陰極より高いので，バイアス電圧は陽極を基準に表現される．これに対し，本実験では，放電電圧とバイアス電圧を加算した電圧が，通常のバイアス電圧に相当する．したがっ

て、通常のバイアススパッタ法よりも正イオンが大きく加速されて基板に衝突する。また、本装置では、基板である線の周囲に負グローが発生しており、この負グロー部でもイオン化されると考えられるので、測定されたバイアス電流は、陰極付近および基板である線のまわりの負グローで生成されたアルゴンとチタンの正イオンによるものと解釈される。

イオン衝撃の効果は、衝撃する正イオンの数と、そのエネルギーおよび基板へ到達するスパッタ粒子数に依存する。陰極よりも低い電位の負バイアス電圧を基板へ印加すると、基板をアースに接続するB法よりも多数の正イオンと大きなエネルギーを得ることができる。図3-5から推測すると、-400V以上のバイアス電圧では基板を衝撃する正イオン数が飽和し、イオン衝撃効果を増大させるためには、エネルギーの増加のみに頼ることになる。そのため被膜の内部応力の増加をまねく懸念がある。したがって、効率的にイオン衝撃を利用できる-400V以下の負バイアス電圧の印加が有効であろう。

ZHOUG XUは、平板状の陰極を使用し、基板を本実験と同様なバイアス電位状態におき、金属被膜と金属基板との界面に拡散層を形成して強く密着した被膜を得ている³⁾。また、本実験では基板の周囲に強い負グローが生じ、チタンイオンが生成されるので、イオンプレーティングに類似している。これらのことから、本実験の装置構成によっても、被膜の基板との密着性が改善できると予想される。

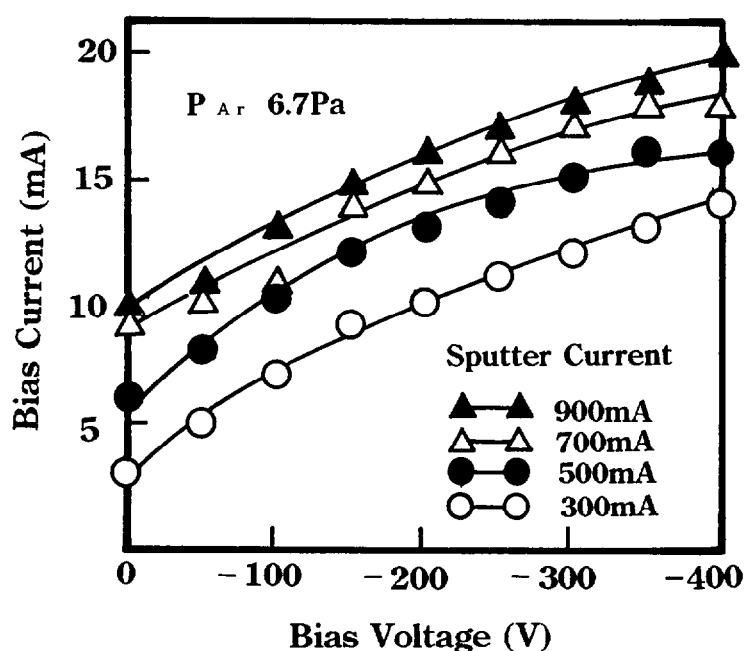


図3-5 基板に負バイアス電圧を印加した場合のバイアス電流

3. 3. 3 負バイアス電圧の影響

実験2で、基板を絶縁した場合（A法）のチタン膜、0V（B法）および-50Vの負バイアス電圧を印加した場合のそれぞれのチタン膜の破断面は、柱状晶構造を示した。一方、バイアス電圧-100Vおよび-200Vの試料では、破断面に延性破壊に特有な微小なディンプルが観察された。図3-6の(a)および(b)にバイアス電圧0V、-200Vとした被膜破断面の二次電子像を示す。バイアス電圧の絶対値が50V以下の試料の破断面には柱状晶構造が観察されるので、粒界破壊することがわかる。絶対値が100V以上の試料では小さなディンプルが見られ、微結晶被膜であり、しかも粒内破壊することがわかる。

薄膜の機械的性質は薄膜の内部構造に敏感であるから、これらの被膜の機械的性質は著しく異なる。ディンプルが見られる被膜が形成される理由は、バイアス電圧が高くなると、イオンの衝撃によって基板の温度が上昇するばかりでなく、スパッタ粒子の基板上での表面拡散が促進され、緻密な被膜が形成するためと考えられる。正木らは、真空蒸着によるチタン膜では、300℃以上の基板温度で成膜すると破面にディンプルが観察されることを報告している⁴⁾。

反射電子像観察によると、バイアス電圧-100Vおよび-200Vの試料では、被膜と基板との界面に化合物を形成していると思われる層が見られた。しかし、その他の試料ではこのような層は確認されなかった。バイアス電圧-100Vの試料についてX線分析を行った結果を図3-7に示す。(a)は反射電子像を、(b)はEDXによる線分析結果である。比較のために、(c)にバイアス電圧0Vの試料のX線分析結果を示す。被膜と基板の界面付近ではX線の強度分布曲線が、(b)と(c)で異なっている。スパッタ法においては一般に厚い混合層あるいは化合物は形成されないと言われているが、本実験の結果は、界面にチタンと銅原子の混合層あるいは化合物層が形成されていることを示唆する。このような層は、銅基板にチタンの被膜を形成して熱処理した場合にも形成されたとする報告がある⁵⁾。本実験でこのような層が形成したのは、基板の温度上昇の他に、基板がイオンの衝撃を強く受けて銅原子がスパッタされ、その後、陰極から飛来するチタン原子とともに基板表面に付着するためと考えられる。銅はスパッタ率が大きいので、再スパッタが著しく起こったのであろう。実際に、チタン膜が剝離している部分の純銅線表面に再スパッタによって生じたと思われる凹凸が観察された。

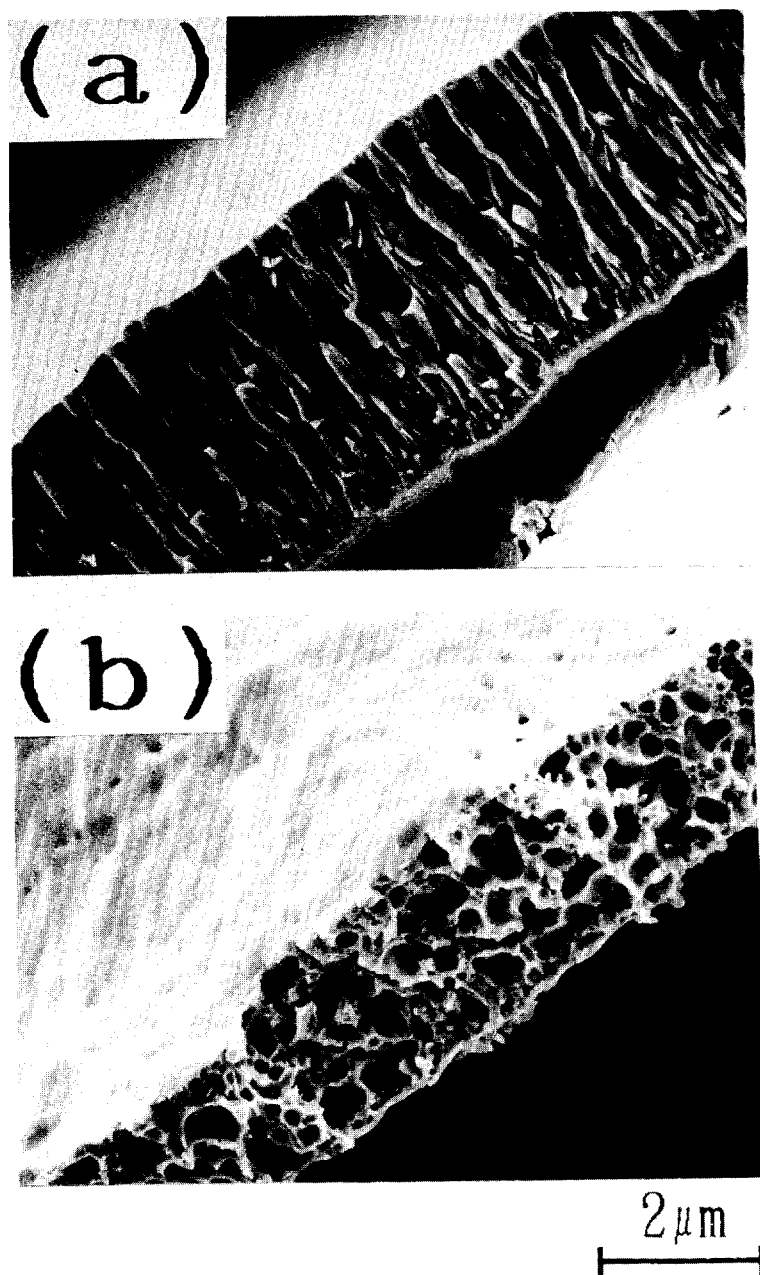
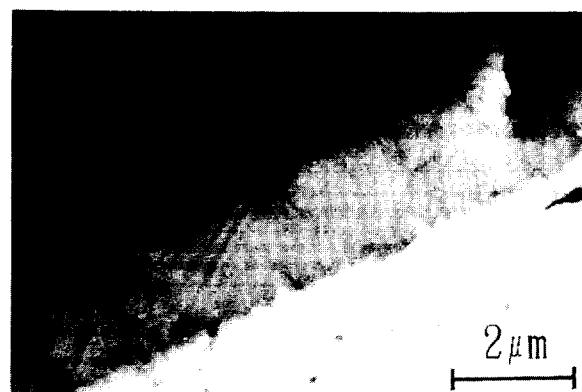
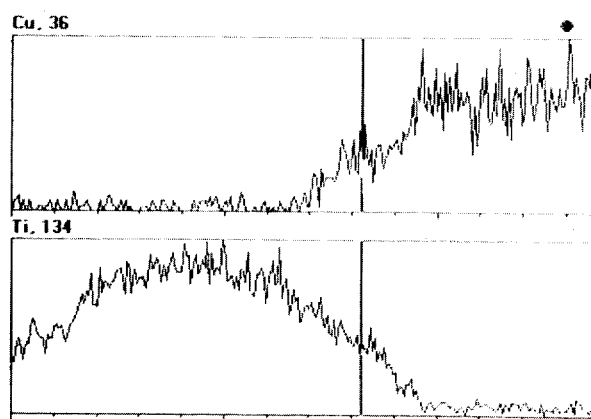


図3-6 基板に負バイアス電圧を印加して成膜した純チタン被膜の破面
(a) バイアス電圧; 0 V (b) バイアス電圧; -200 V

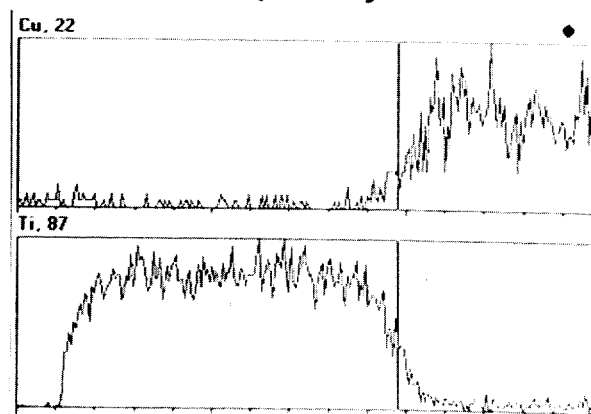


(a)

(a) 反射電子像
(b) 線分析結果
(c) バイアス電
圧 0 V で成
膜した場合



(b)



(c)

図 3 - 7 - 100 V のバイアス電圧を印加
して成膜した純チタン被膜

3. 3. 4 純チタンと β チタン合金被膜の比較

(1) β チタン膜の結晶構造

実験3で成膜した β チタン膜の結晶構造の同定には銅板（直径35mmの円板）を基板として用い，成膜時間7.2ks，バイアス電圧 $-30V$ の条件で成膜した被膜の結晶構造をX線回折によって調べた．図3-8に示すように下地Cuからの回折線の他に巾広い2本の回折線が見られる．これらの回折線を β 相からの110及び200のものと考え，それぞれのピーク値より格子定数を約0.323nmと決定した．この値は，Ti-V合金における β 相の値⁶⁾と一致するので主として β 相で構成された被膜であると言える．

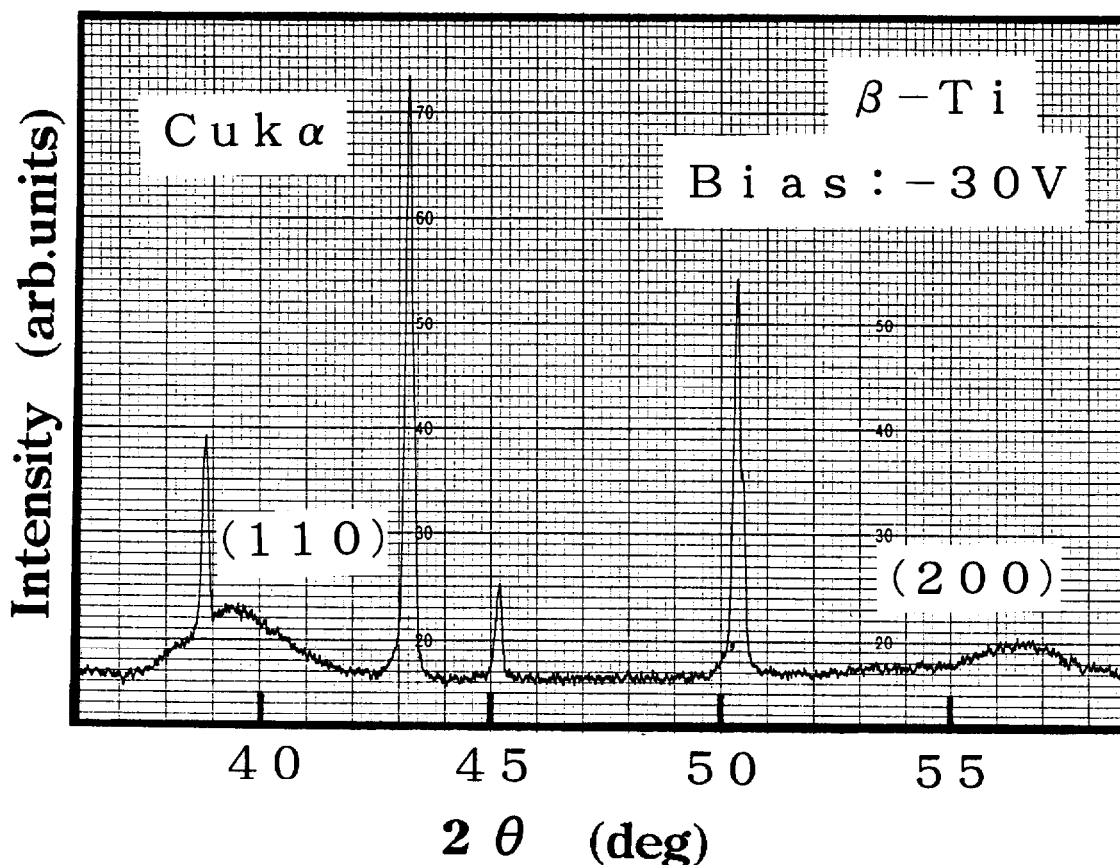


図3-8 β チタン合金被膜のX線回折図形

(2) ディンプルの形態比較

被膜の内部構造について破面形態，特にディンプルの特徴から調べた結果について述べる．基板には直径1mmのタフピッチ純銅線を用い，バイアス電圧を成膜途中で変えて（ステップバイアス），純チタンおよび β チタン被膜を成

膜した．図3-9(a)は，バイアス電圧を -30V で 1.2ks 間成膜し，その後 -90V で 2.4ks 間， 150V で 3.6ks 間成膜した純チタン膜であり，図3-9(b)は， 60V ， -120V ， 180V （成膜時間は(a)の場合と同じ）と変化させた純チタン膜である．これらの被膜は，3段階のバイアス電圧変化によって3層構造を示す．バイアス電圧が 0V に近いと，柱状構造となっており，破断面は粒界破壊の特徴を示す．バイアス電圧の絶対値が大きくなると明瞭なディンプルが見られる．これらのディンプルの大きさは一般に報告されているバルク材より著しく小さいのが特徴である．これらの被膜の表面付近を拡大して観察すると，ディンプルが粒界に形成された場合には粒界で破断し，粒内にディンプルが形成された場合には粒内で破断することがわかる．図3-9のSEM像を拡大して図3-10に示す．図3-10(a)では $0.1\mu\text{m}$ 程度の微小なディンプルが多数みられ，(b)ではディンプルやや大きく，しかも，くぼみ内部に矢印で示したように微小な粒子状の突起物がみられる．破面にディンプルが形成するのは，変形時に発生した被膜内部の微小な空洞が互いに成長する⁷⁾ためであるから，観察された突起物は，微小空洞を形成する起点であったと推測される．

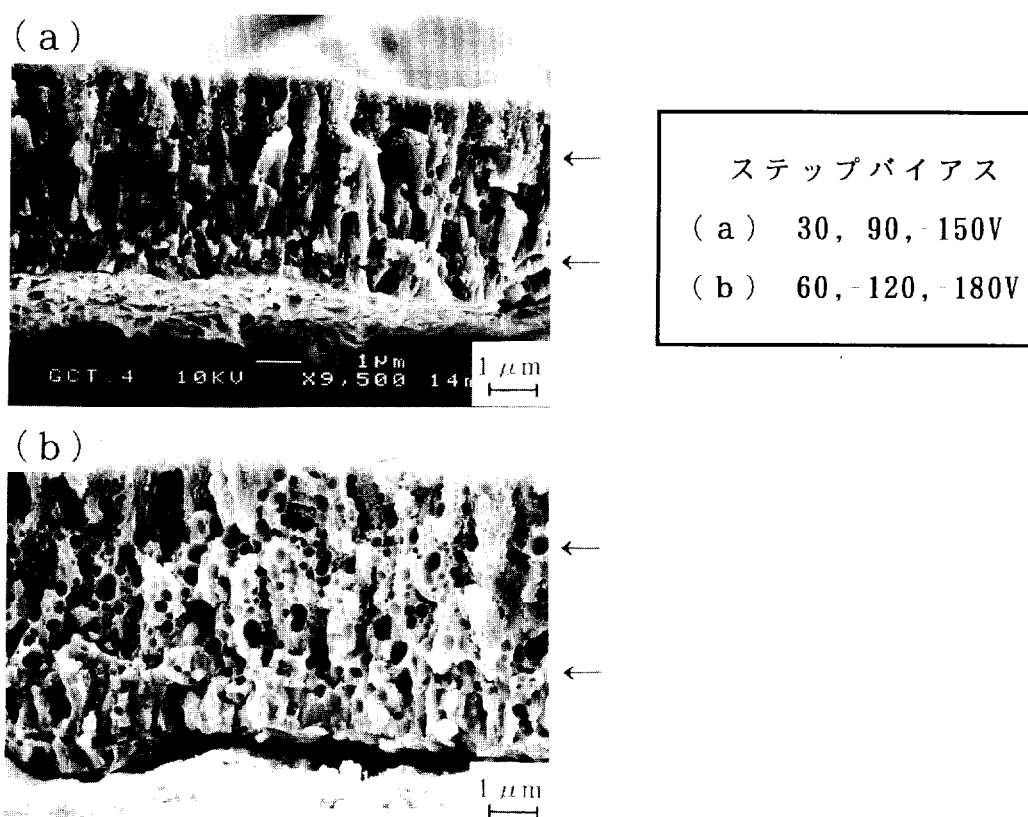


図3-9 ステップバイアスで成膜した純チタン被膜の破面

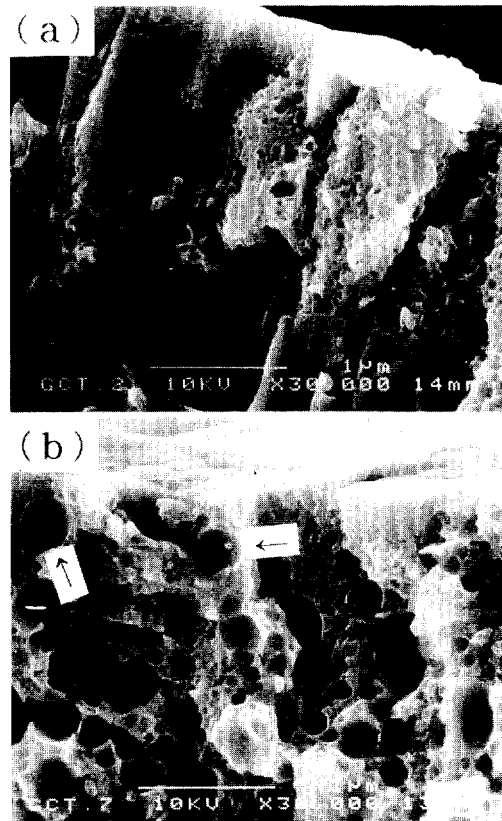


図3-9の(a), (b)をそれぞれ拡大して(a), (b)に示した。

図3-10 純チタン被膜の破面に形成されたディンプル

図3-9(a)の被膜と同一条件で成膜した β チタン被膜の破断面を図3-11に示す。バイアス電圧を変化させて成膜したにもかかわらず、いずれのバイアス電圧においても明瞭なディンプルが観察され、3層構造を示さなかった。図3-9と図3-11の両結果を比較すると、後者の方が低いバイアス電圧の条件でもディンプルが見られるので、純チタン被膜よりも β チタン被膜の方が破断伸びが大きいと推測される。この点を確認するため、両被膜を-50Vのバイアス電圧（成膜時間3.6ks）で成膜し、被覆純銅線を曲げたとき（それぞれの被覆純銅線を直径12mmの丸棒に巻付けた）の割れの形態を比較した。図3-12(a)は純チタン被覆線であり、被膜の引張り側にまっすぐな割れが見える。(b)は β チタン被覆線であり、低倍率では割れていないように見えるが、拡大して観察すると(c)に示すように微細な割れが見える。

金属材料に発生する割れは延性材料でも脆性材料でも亀裂進展という形をとる。延性的な被膜では、被膜に存在する欠陥から割れが発生・進行しても、亀裂先端の局所的な塑性変形により亀裂先端における応力集中が緩和し、亀裂の進行が停止する。以上のことを考慮すると、割れの形態の差異から純チタン被膜よりも β チタン被膜の方が延性に富むと結論される。

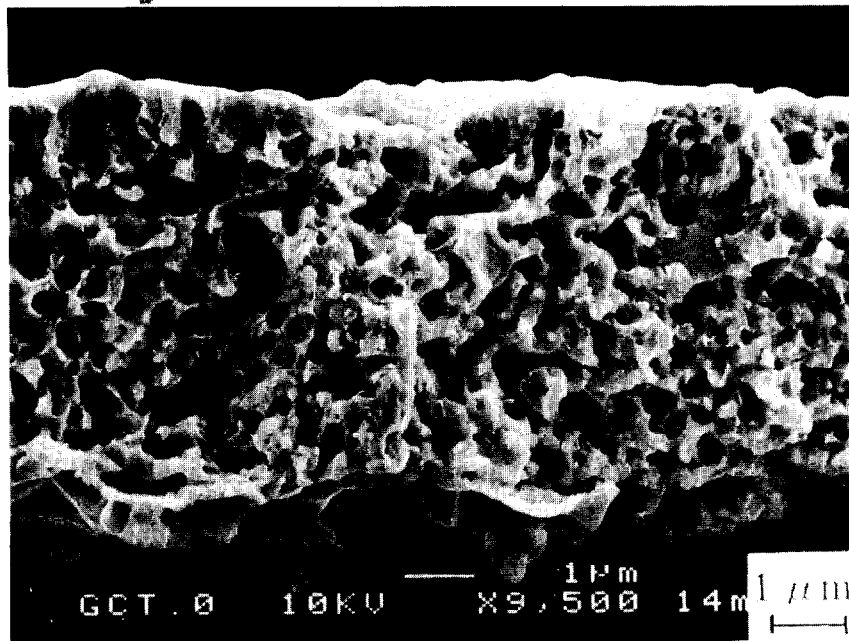


図3-11 β チタン合金被膜の破面

(3) 不純物の影響

空気を微量リークさせながら成膜した純チタン被膜は、図3-13に示すように2層になっている。基板側では、明瞭なディンプルを示さないが延性的な破面であり、一方、被膜表面付近ではへき開破面で、脆性的破面の特徴を示している。これは、成膜途中で陰極表面に酸化チタンが形成して成膜速度が低下し、酸素あるいは窒素などの混入量が増加したためと考えられる。したがって、延性に富む純チタン膜の生成のためには、スパッタ被膜中の不純物混入、たとえばアルゴンガス中の酸素などを極力除去することが重要である。正木らは真空蒸着チタン膜において、酸素ガスの影響は窒素ガスの影響よりも大きく酸素ガス分圧 9.1×10^{-4} Paの場合では脆性破壊組織を呈すると報告している⁴⁾。さらに、被膜の結晶配向性を制御することも必要であろう。なぜならば、純チタンは六方晶系であり、そのすべり系は $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ が最も働きやすく、この主すべり系だけではC軸方向の変形には関与できないからである。

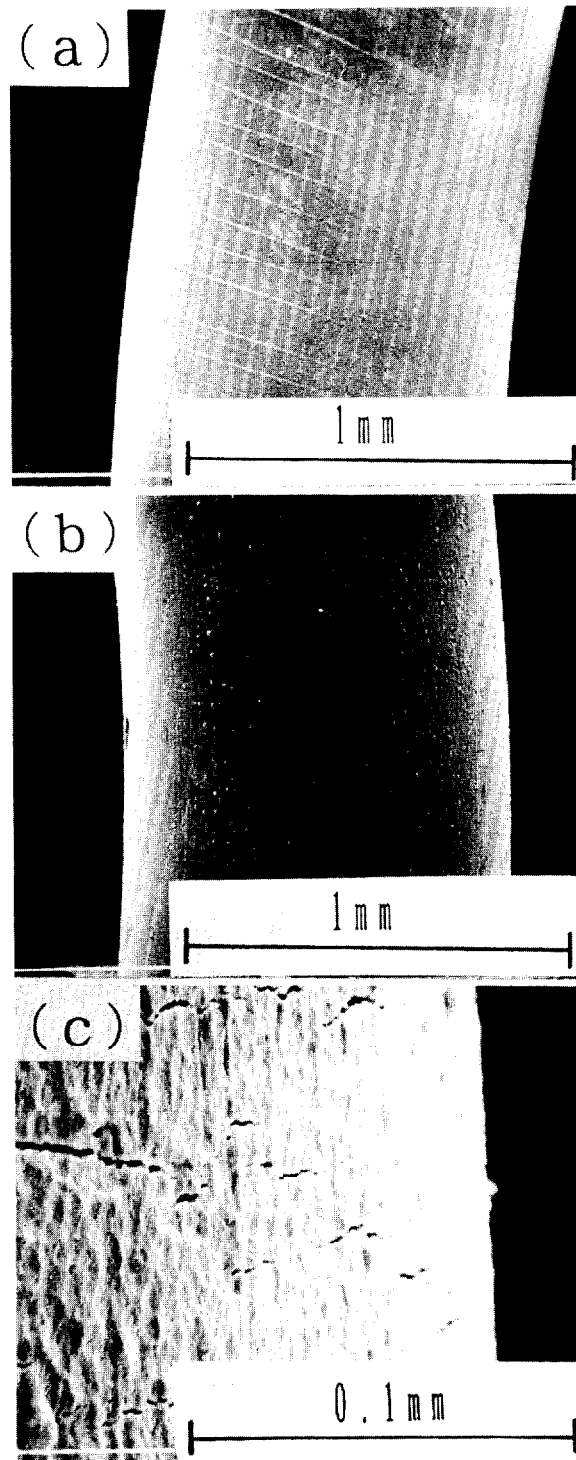


図 3 1 2 被覆純銅線の曲げ試験結果

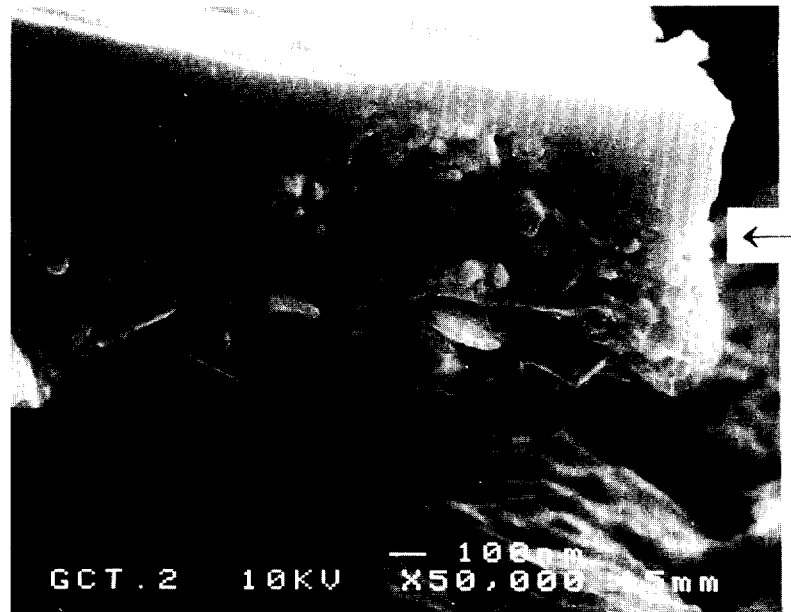


図3 - 13 空気を微量リークさせて成膜した純チタン被膜の破面

(4) 基板材料による影響

タングステン線およびシャープペン用芯を基板とした場合の被膜破面について述べる。図3 - 14は、 β チタン被覆タングステン線を破壊して得られた被膜破面を示す。被膜は、基板表面に垂直に割れずに斜めに破断しており、破面には伸長型ディンプル⁷⁾が見える。脆性基板であるタングステン線を折り曲げると、被膜に働く力が単純な引張り力でないので、形状の異なったディンプルが形成すると考えられる。一方、シャープペン用芯に β チタンを被覆した場合は、図3 - 15に示すように比較的平坦な破面であった。このことは、シャープペン用芯がイオン衝撃を強く受け、スパッタされた炭素原子が基板表面に再度付着することによって被膜中に混入し、被膜の延性が著しく低下したためと推測される。

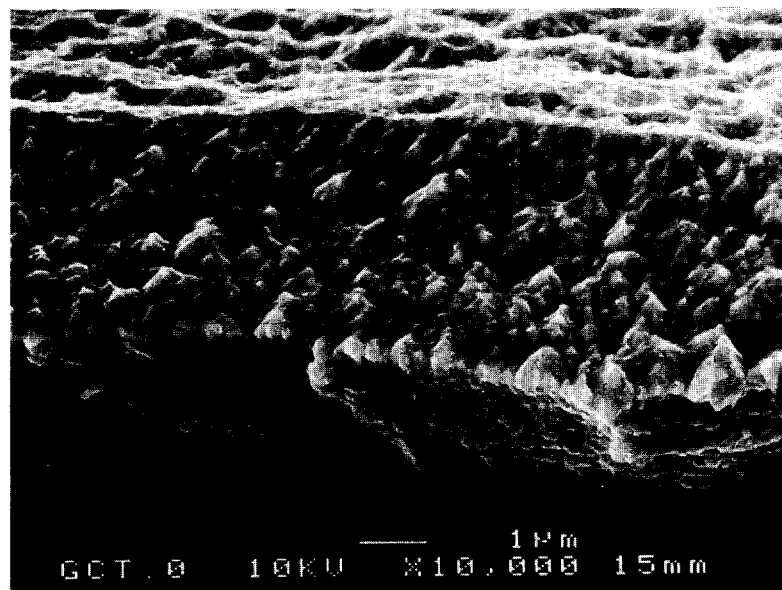


図3 14 β チタン合金被膜の破面に形成した
伸長型ディンプル

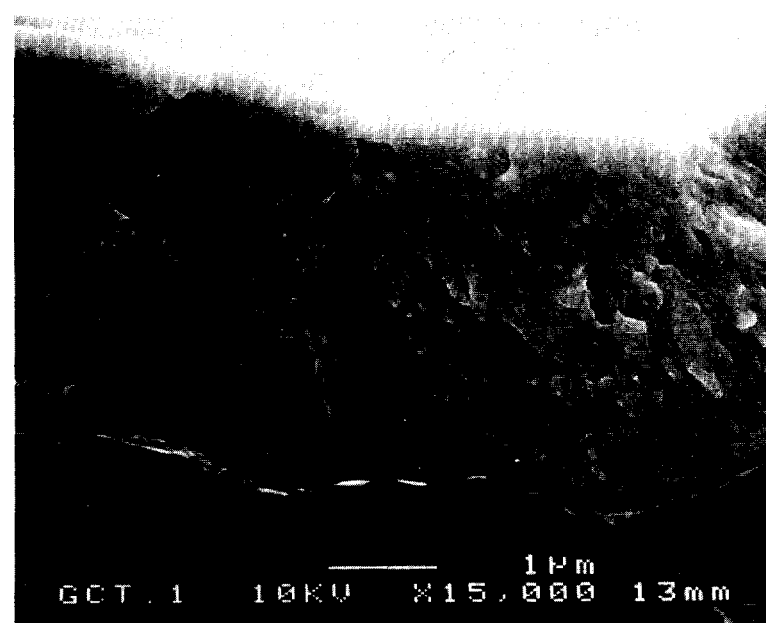


図3 15 シャープペン用芯に被覆した β チタン合金被膜の破面

3. 3. 5 曲げ試験における被膜の割れの特徴

基板を電氣的に絶縁した場合（A法）の被膜は，被覆銅線をわずかに曲げただけで被膜全体が剝離した．その他の条件の被覆銅線ではこのような著しい剝離は見られなかった．本装置では，バイアス電圧0Vの条件でも，陽極からみると-200V以上のバイアス電圧が印加されていることに対応している．基板を電氣的に絶縁した場合には基板へのイオン衝撃が最も少ないことを考えると，被膜の密着性にバイアス電圧が影響していることは明らかである．そこで，これらの純チタン被覆銅線を鋼棒（直径6mm）に巻付けて剝離状態を詳細に調べた．巻付け後の被膜のSEM写真を図3-16に示す．

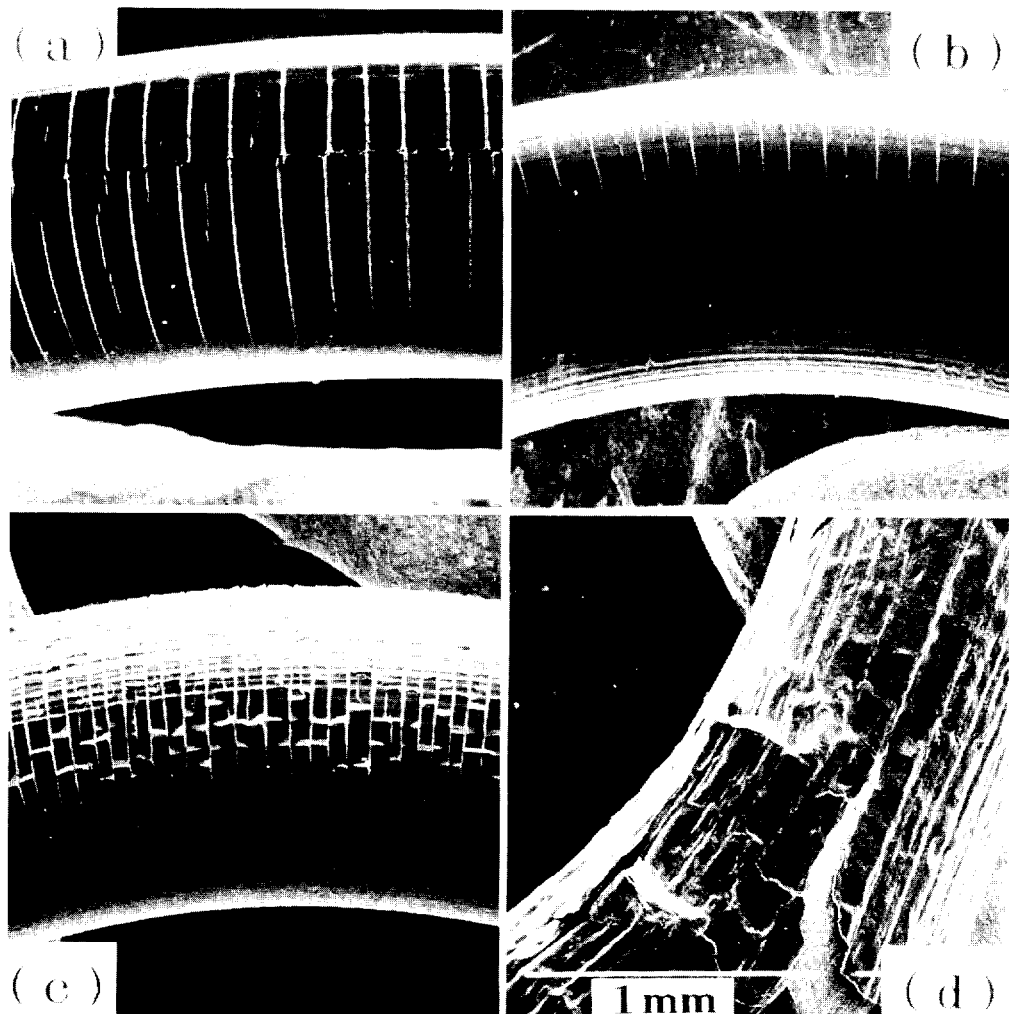


図3-16 バイアス電圧を変化させて成膜した純チタン被膜の割れ
(a) 0V (b) 50V (c) 100V (d) 200V

バイアス電圧0Vでの純チタン被膜は基板に十分に密着しているが、引張り応力の作用する部分の被膜はおよそ0.1mm間隔で割れている。バイアス電圧-50Vの試料では、これらの割れの他に線の長手方向にも割れている。これに対し、バイアス電圧-100V、-200Vの場合の被膜は、部分的に基板から剝離している。本実験では、バイアス電圧の値によって基板側のスパッタ速度が異なるため、得られた被膜の厚さが異なり、バイアス電圧を0Vとした試料は約4 μ m、バイアス電圧を-200Vとした試料では約2 μ mであった。曲げ試験による被膜の剝離状態は、被膜の厚さによっても影響され、一般には被膜の厚さが薄いほど剝離し難い（この点については、3.4.2でさらに検討する）。ところが、被膜が最も薄いバイアス電圧-200Vの試料で著しい剝離が観察されることから、本実験では被膜の厚さの影響は小さいと推測される。このことから、バイアス電圧0Vの被膜が最も強く基板と密着しており、バイアス電圧を大きくするとかえって基板との密着性が低下しているのがわかる。この原因としては、先に述べた被膜と界面に生成された混合層あるいは化合物層が考えられる。すなわち、この層が硬くもろいため被膜と基板の界面付近でのすべり変形時に割れて剝離するのであろう。吉武らは、チタン膜の銅基板への密着性が高い理由として、拡散によって形成される化合物は層状であり、しかも、数種の化合物層の形成によって、チタン膜から銅基板までの諸性質の変化を緩やかにしていることを上げた⁵⁾。しかし、本実験では化合物層の形成によって逆に密着性が低下している。このような違いが生じたのは、被膜界面付近の延性の低下が著しく影響したためと思われる。この点をさらに検証するため、成膜開始後0.6ks間だけバイアス電圧を0Vにし、その後、3ks間バイアス電圧-100Vで成膜した被膜試料について同様に曲げ試験を行った。この時、バイアス電圧以外の条件は全て同じとした。被膜の剝離は見られず、割れの形態はバイアス電圧0Vの試料とほとんど同じであった。この被膜は、成膜の初期ではバイアス電圧0Vなので、界面に存在する中間層が薄く、しかも緻密な被膜である。したがって強固に基板と密着した機械的性質の優れた被膜と考えられる。

なお、直径6mmの鋼製丸棒に巻付けた時の塑性変形量を厳密に評価することはできないが、単に直径7mmの円が直径8mmの円に伸びたと近似すると14%の伸びと計算されるので、本実験では強い塑性加工を与えていることを付記する。

3. 3. 6 引張り試験における被膜の割れの特徴

実験3で成膜した純チタンおよび β チタン合金被覆銅線（直径；0.17mm，バイアス電圧；-150V，成膜時間；3.6ks）を，自作の治具を用いてSEM外で引張り，治具毎SEM内に挿入して観察した．図3-17に β チタン被覆線のSEM像を示す．(b)は，およそ4%の塑性歪を与えた線表面である．被膜の一部に発生した割れは線の全周囲にわたり，被膜は筒状である．その後6%に歪を増すと筒状の被膜はそのまの形状を維持し，基板の線のみが伸びている（(c)）．さらに7%に歪を増しても被膜ははがれ落ちない（(d)）．このことから，被膜は一部の剝離した部分を除き基板に密着したままであると解釈される．純チタン膜の場合でもこのような割れ形態の特徴に大差はなかった．

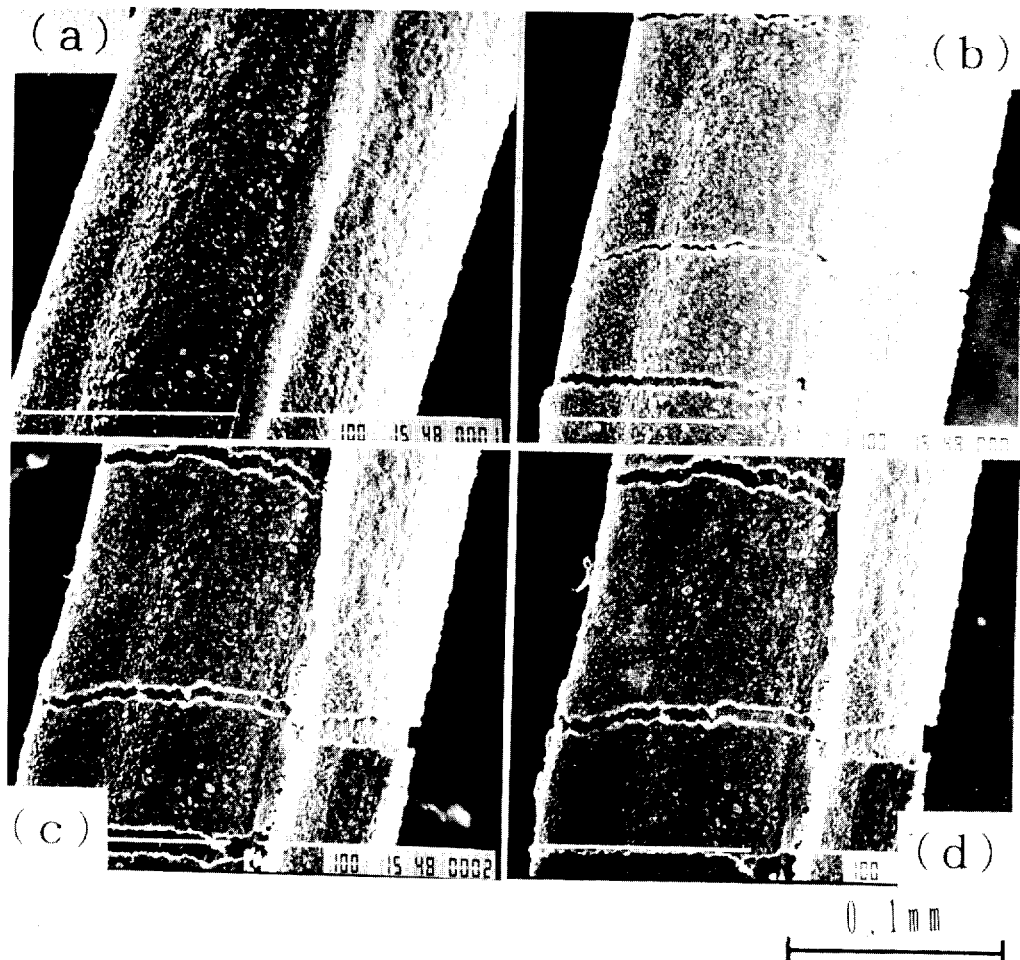


図3-17 引張り試験における β チタン合金被膜の割れ

3. 4 被膜の割れ形態に関する考察

3. 4. 1 被膜に作用する応力と割れ形態

Bond-Yen Tingらは、被膜の密着性を測定するために被膜に作用する応力を導いている^{8~9)}。ここでは、彼らが導出した式を用いて被膜の割れの形態について考察する。

図3-18に示すように、基板上に長さLの被膜が形成されている。この基板の両端をPなる力で引張るとする。変形後の被膜の歪みをu、基板の歪みをvとし、それぞれ弾性変形内と仮定すると

$$dP/dx = H(u-v) \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

なる関係が成立する。ここでHは未知の定数であり、xは被膜の端からの距離である。被膜のヤング率を E_f 、被膜の断面積を A_f とすると

$$P(x) = E_f A_f du/dx \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

と表されるので、被膜の歪みを S_e （一定）とすると、

$$d^2 P/dx^2 - HP/E_f A_f = -S_e H \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

なる微分方程式が得られる。(3-3)式から被膜に作用する引張り応力 σ および被膜と基板との界面に発生するせん断応力 τ が次のように求められる。

$$\sigma(x) = E_f S_e [1 - (\cosh \beta (L/2 - x) / \cosh(\beta L/2))] \quad \dots\dots (3-4)$$

$$\tau(x) = -t E_f S_e \beta [\sinh \beta (L/2 - x) / \cosh(\beta L/2)] \quad \dots\dots (3-5)$$

ここでLは被膜の長さ、tは被膜の厚さを意味している。 β は未知の定数である。

(3-4)および(3-5)式から、引張り応力 $\sigma(x)$ は、 $x=L/2$ （被膜中央）で最大となり、せん断応力 $\tau(x)$ は、逆に $x=0$ および L （被膜の両端）で最大となることがわかる。これらの式は被膜および基板が弾性変形していると仮定して導かれている。しかし、塑性変形している場合でもせん断降伏応力で最大値が制限されることを考慮すれば、前述の曲げ試験あるいは引張り試験においても定性的な傾向は上式を用いて説明できると考

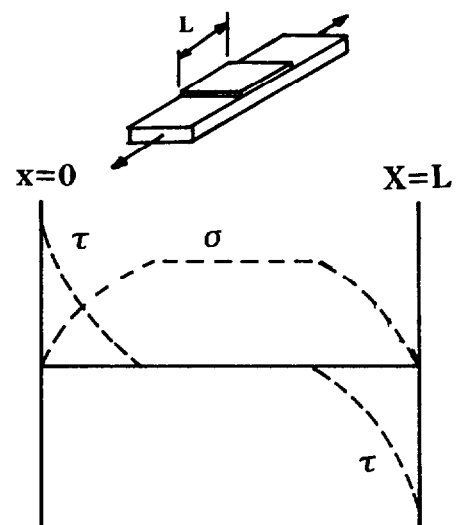


図3-18 長さLの板状被膜に生じる応力分布

えられる。図3-16(a)を詳細に検討すると、ほぼ等間隔にみえる大きな割れと、その間にみえる細かく曲がった小さな割れの2種類があることがわかる。被膜の変形初期に発生する割れは欠陥を起点として生ずるので規則性を持たないが、上述した規則性が観察されることは、被膜に作用する応力状態が被膜の割れ形態に反映していることを示している。被膜の変形が進むとふたつの割れにはさまれた分割部分の中央部に発生する引張り応力が破断強度を越えて新たな割れを形成し、理想的には被膜が1/2ずつ繰り返し分割されることがわかる。

割れが発生すると、その近傍に大きなせん断応力が発生し基板との間ですべることが考えられる。密着性が悪いと亀裂部から被膜が剥離し、基板と密着している部分の長さが減少するので細かな間隔では割れない。ところが、著しく密着性が高い場合は、剥離せずに割れている付近の界面で塑性変形が進行する。そのため、新たな割れを生じるとともに基板との間ですべる。このことが、図3-17(c), (d)で被膜の剥離が観察されない理由であろう。

密着性の評価は一般に付着力、付着エネルギーおよび付着強度のいずれかで評価される¹⁰⁾が、上述したように、本実験では被膜界面に作用するせん断応力で付着強度を定性的に評価していると言える。基板を著しく変形させても被膜が剥離せず基板との間ですべる場合は、界面のせん断降伏強度と同程度以上の付着強度を持つと考えられる。

3.4.2 被膜剥離に及ぼす膜厚の影響

金属被覆線の引張り試験あるいは曲げ試験における被膜の剥離状態は、被膜の厚さによっても影響される。そこで膜厚の影響を検討するため、基板である線を硬化塑性体、被膜を完全塑性体と仮定し、被膜の剥離に伴うエネルギー変化を計算した。

弾性変形を無視し、基板の線材を降伏強度 σ_{ys} 、塑性係数 E_p の直線的な応力-歪線図を持つと仮定し、さらに被膜は、降伏強度 σ_{ysf} で、塑性変形しても硬化しないとする。引張り試験において、被膜の密着している領域（塑性歪 ϵ_{AB} ）と既に被膜が割れて剥離した領域（塑性歪 ϵ_c ）とが近接して存在している場合の力の釣り合い式は、被膜断面の全面積を πdt で近似し、図3-19に示す記号を用いると、

$$P = \pi dt \sigma_1 + \pi d^2 \sigma_2 / 4 = \pi d^2 \sigma / 4 \quad \cdots \cdots (3-6)$$

で表される。ただし、 P は引張り力、 d は線材の直径、 t は被膜厚さ、 σ は被

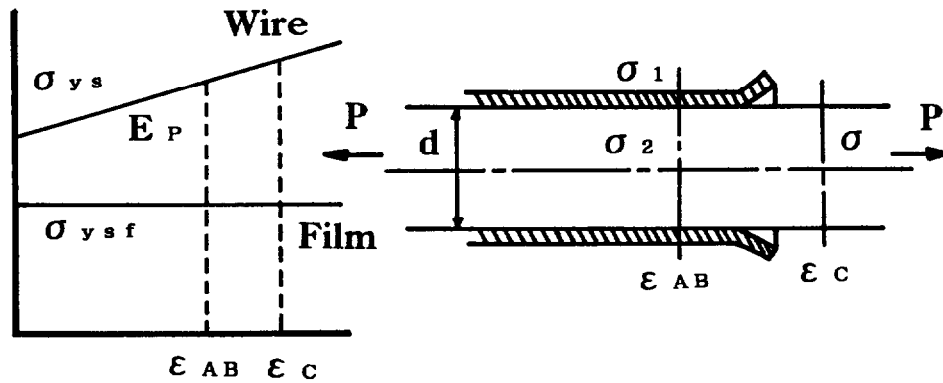


図3-19 引張り試験における金属被覆線の単純化応力モデル

膜が剥離している領域の線材の応力を示し，また，仮定から $\sigma_1 = \sigma_{ysf}$ ， $\sigma_2 = \sigma_{ys} + E_p \epsilon_{AB}$ ， $\sigma = \sigma_{ys} + E_p \epsilon_c$ である．線材に加わる引張り力 P が一定で，新たに長さ a の領域に剥離が生じるとすると，剥離に伴う表面エネルギーの増加 W_1 は， r を線材と被膜の単位面積当たりの表面エネルギーの平均値とすると， $W_1 = 2\pi d a r$ で示される．この時，新たな剥離に伴って線材に蓄えられる歪エネルギーは，

$$W_2 = (\pi d^2 a / 8E_p) \{ (\sigma_{ys} + E_p \epsilon_c)^2 - (\sigma_{ys} + E_p \epsilon_{AB})^2 \} \quad \dots\dots\dots (3-7)$$

である．被膜の弾性変形を無視しているので，剥離に伴って被膜から解放されるエネルギーはない．一方，外力のなした仕事は，

$$W_3 = P a (\epsilon_c - \epsilon_{AB}) \quad \dots\dots\dots (3-8)$$

であるから，剥離に伴うエネルギーの変化は合計で $W = W_1 + W_2 - W_3$ である．新たな長さ a の剥離が発生する条件を $\delta W / \delta a = 0$ と考え，この条件式に力の釣り合い式を代入して整理すると，

$$2r = \{2\sigma_{ysf} / (E_p d)\} t^2 \quad \dots\dots\dots (3-9)$$

が得られる．(3-9)式は， $2r$ が一定であるとすれば，膜厚 t がある限界の値以上では右辺の方が大きくなり，被膜が剥離することを意味している．計算が容易なため著しく単純化したモデルで考察したが，一般に著しく延性的な被膜の剥離挙動は膜厚に依存し，被膜が厚くなると剥離しやすいと考えられる．

3. 5 破面の総合的検討

純銅線にチタン膜を被覆して基板とともに変形させると、通常、最初に被膜に割れが発生し、その後剥離するという2段階を経由する。スパッタチタン膜の破断伸びは純銅線のそれよりも小さいので、銅線が破断する以前にチタン膜が破断するからである。第1段階の被膜の割れは被膜中の欠陥を起点として発生し、その後、膜厚全体に割れが及ぶことによって微細なクラックが形成される。この微細なクラックの応力下における成長挙動は、被膜の延性によって著しく左右される。第2段階では、被膜と基板との界面付近に、基板表面に沿ってクラックが発生し、このクラックが界面上を成長して剥離にいたる。そのため被膜の剥離を生じるクラック面と、被膜の割れによって形成される分割面とはほぼ垂直であり、被膜の付着力の差違は、おもに剥離挙動に反映されることが考えられる。前述のいくつかの破面観察結果をこのような観点から総合的に解釈すると以下のことが言える。

本実験での被膜は、一般のバルク材の引張り試験で観察されるほとんど全ての破面形態（ディンプル、へき開、粒界破壊および粒内破壊など）を示す。このことは、本装置による金属薄膜の破壊挙動は、一般のバルク材と大差ないことを示唆する。真空蒸着や一般的なスパッタによる薄膜は、本実験のバイアス電圧を印加しないで電氣的に絶縁した場合に相当する。そのため粒界で破壊し、バルク材と比較すると延性が低下していると推定される。本装置による金属膜ではどのような破面を示すかは成膜条件および基板によって大きく異なるが、延性的な被膜を得るためには、バイアス電圧を効果的に印加することが重要であろう。

前述の引張り試験および丸棒への巻き付け試験では、正イオンの衝撃効果によって著しい被膜の剥離はいずれの場合も観察されなかった。基板を絶縁して成膜した場合（A法）の被膜は同様な試験で著しく剥離することから、基板の電位を陰極電位あるいはそれ以下の負電位とすることによって、被膜の延性が向上したばかりでなく、被膜の密着性も向上したと推測される。

薄膜の機械的性質は薄膜結晶の内部構造に敏感であり、一般的には、塑性変形しにくく、たかだか数%の伸びしか示さず、引張り強度はバルク値より大きいといわれている。その理由としては薄膜の方がバルクより転位が発生しにくいかからと考えられている¹¹⁾。転位の運動を阻害するものは、薄膜中の点欠陥、

不純物，積層欠陥，双晶などである．しかし深町は，銀蒸着膜の実験で蒸着膜，焼きなまし膜ともバルク結晶と同程度により延性を示すことを報告した¹²⁾．従来蒸着膜は延性が無いといわれていたが，長倉は，膜の不均一変形に着目しなかったために生じた誤りであると指摘している¹³⁾．

スパッタ膜の引張り試験による同様な報告はないが，スパッタ膜では薄膜中の点欠陥，不純物，積層欠陥などの欠陥が蒸着膜よりも多いので，成膜したままバルク結晶と同程度により延性を示す薄膜を得るのは困難であろう．スパッタチタン膜の延性を破面観察以外で確認するために行った実験について以下に述べる．直径0.5mmの純金線を接地して厚さ約5 μ mの純チタン被覆を施した．得られたチタン被覆線を引張り試験機を用いて9.6Nの荷重まで引っ張り，表面をSEM観察したところ数カ所に被膜の割れが見られたのみであった．この際の荷重－伸び線図を図3－20に示す．荷重－伸び線図から引張り歪みが約5%と計算されるので，巨視的な欠陥が存在しない部分の被膜は，5%以上伸びることがわかる．本実験では被膜の割れの発生起点は確認できなかったが，亀裂がスプラッツの脱落した穴に到達して進行が停止した様子が見られたので図3－21に示す．なおチタン被覆金線の密着性は著しく良好で，界面ではなく金線の内部から剝離したと判断できる部分が観察されたので図3－22に示す．

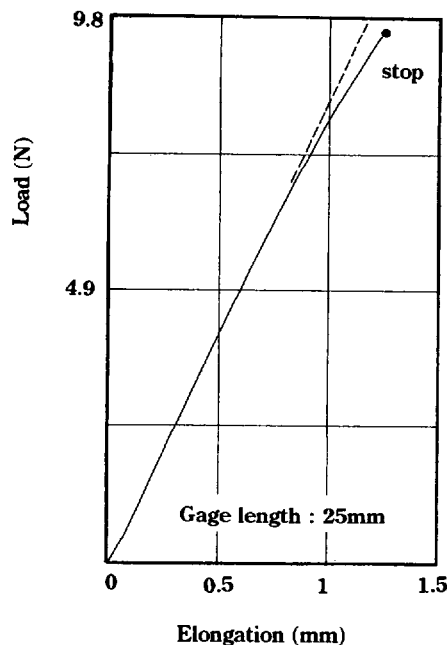


図3－20 純チタン被覆金線の荷重－伸び線図

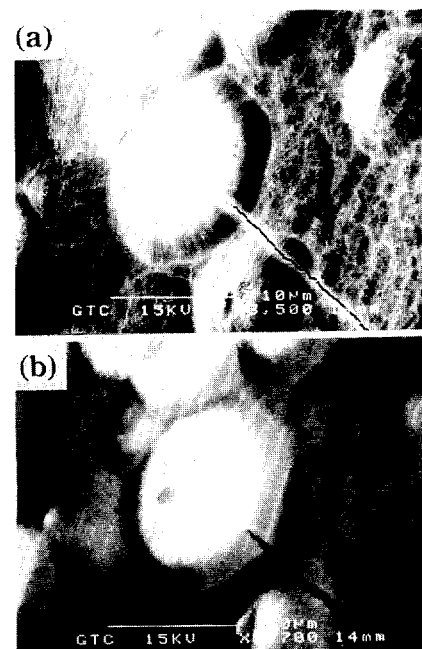


図3－21 スプラッツ痕跡での亀裂進行の停止

(a) 二次電子像 (b) 組成像

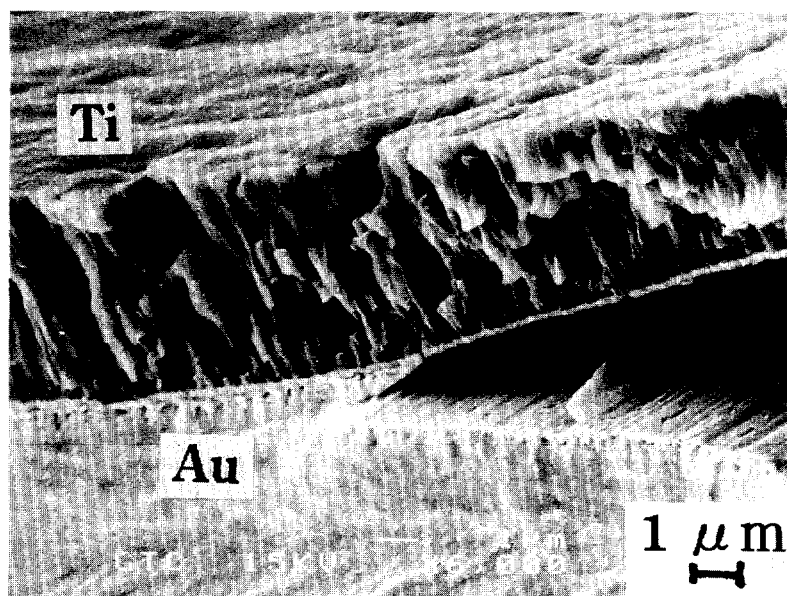


図 3 - 2 2 純チタン被覆金線における剝離の様子

3. 6 結 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を使用し，導電性基板を接地する方法およびバイアス用電源を使用する方法で，金属被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果を被膜の内部構造および密着性の観点から調べた．主な研究結果を以下に述べる．

- (1) 設計・製作した円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で細線状基板に数 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成膜速度で金属被膜 (Ti, Al, 耐熱鋼膜) を形成できることが分かった．
- (2) イオン衝撃効果は，スパッタ膜の内部構造モデルにおける基板温度上昇およびアルゴンガス圧力の低下に対応しており，本装置では，基板へのイオン衝撃効果を利用することによって，成膜領域を Zone I 領域から Zone T 領域へ実質的に移動でき，緻密な膜形成ができることを明らかにした．
- (3) 強いイオン衝撃を与えながら成膜した純チタンおよび β チタン合金被膜では，切断した破断面上に微細なディンプルが形成することから，イオン衝撃効果が十分に大きい場合，被膜が緻密化し塑性変形を示すようになることが分かった．

- (4) 金属被膜の延性および密着性が，被膜の破面観察および曲げ試験による剝離観察から評価できることが分かり，また被膜の密着性はイオン衝撃効果で十分に改善できることを明らかにした．
- (5) 過大な負バイアス電圧を印加すると，基板表面上での再スパッタが起こることが分かった．これは被膜と基板との界面に化合物層あるいは混合物層を形成し被膜の密着性を低下させる可能性があるので，適当な負バイアスを設定する必要があることが示唆された．
- (6) 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では，簡便な基板クリーニング手段として火花発振式高周波発生回路を採用することが有効であることが分かった．

第3章参考文献

- 1) J.A.Thornton: Metal Finishing, 77(1979)83-87.
- 2) 西川富雄，岡田 稔，外山和男，前田尚志：住友金属，38(1986)221-229.
- 3) Z.Xu, B.H.Fang, W.N.Zheng, C.Z.Wang and B.Tang: Surface and Coatings Technology, 43/44(1990)1065-1073.
- 4) 正木克彦，三宅日出男，惣田正彦，橘高敏晴：日新製鋼技報 第61号 (1989)20-32.
- 5) 吉武道子，吉原一紘：日本金属学会誌，54(1990)778-783.
- 6) 中野 理，笹野久興，鈴木敏之，木村啓造：日本金属学会誌，45(1981)653-660.
- 7) 小林英夫男著：破壊力学(1993,共立出版)p18-19.
- 8) Bond-Yen Ting, W.O.Winer and S.Ramalingam: Transaction of the ASME, 107(1985)472-477.
- 9) Bond-Yen Ting, S.Ramalingam and W.O.Winer: Transaction of the ASME, 107(1985)478-482.
- 10) 金原 粲：真空，37(1994)379-396.
- 11) 金原 粲，藤原英男著：薄膜 (1979,裳華房) p146.
- 12) 深町正利：東京工業大学博士論文 (1968)
- 13) 薄膜・微粒子の構造と物性，日本金属学会編 (1974,丸善) 第5章.

第4章 高周波電力を利用した 絶縁性基板への成膜

4.1 緒言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、導電性基板を接地して成膜すると、延性に富みしかも密着性の良いチタン被膜が得られることを第三章で指摘した。この場合、被膜はイオン衝撃を強くうけながら成長するので、柱状構造を示さない緻密な構造となる。しかし、このような電位状態で成膜できるのは金属線などの導電性基板に限られ、高分子繊維などの絶縁性基板の場合には適用できない。一方、Thorntonのスパッタ膜の内部構造モデルによると、柱状構造の発達を抑制するためには、基板加熱を行うこと、低スパッタ圧力条件とすることが必要である。そのため最近、直流電力と高周波電力を併用することによって、低ガス圧力下でスパッタ成膜可能な方式が開発された^{1~4)}。

そこで本章では、高周波電力に着目して、円筒形陰極の上下に設置されている2個のリング状陽極に高周波電力を重畳する方式について検討する。また、この高周波重畳方式の放電特性および基板に発生するセルフバイアスを調べ、被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果をセルフバイアスを有効に利用する立場から調べる。

4.2 実験方法

4.2.1 実験装置

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の2個の陽極に、直流電力と高周波電力を供給するための回路を図4-1に示す。高周波電源は、出力500W, 13.56MHz (日本電子㈱, JEH-

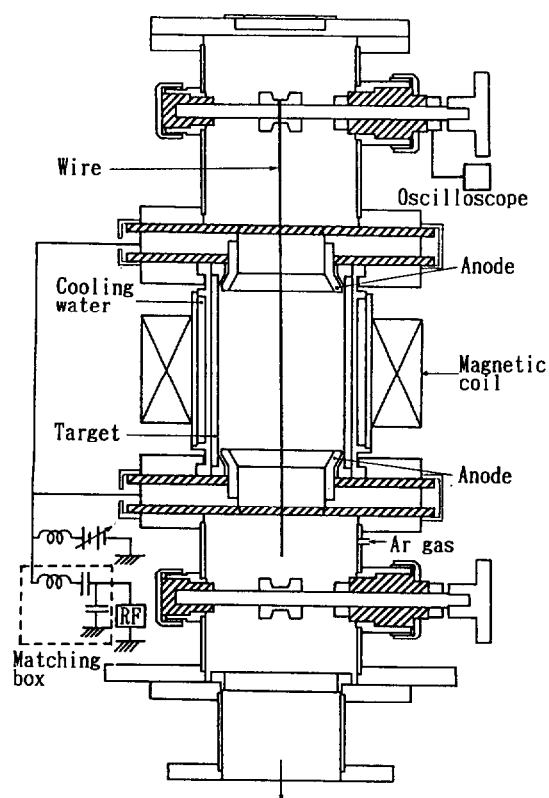


図4-1 高周波電力の
重畳方法

005TS) を使用した。高周波電力が、直流電源側に供給されないよう、直流電源の出力側に大型のチョークコイルを設置した。一方、直流電力は、マッチングボックス内のコンデンサにより高周波電源側には供給されないため、この他のコンデンサは設けなかった。円筒形陰極には、工業用純チタン丸棒 (JIS H4650, 1 種, 長さ130mm, 外径100mm) を内径90mmに繰り抜いて使用した。アルゴンガス圧力の測定は、ワイドレンジ電離真空計 (日電アネルバ㈱, MIG-820) を用いた。

4. 2. 2 陰極と基板の電位の測定

プラズマ内に置かれた絶縁物表面の電位は、陽極電位より一般にわずかに低い。本実験では、陽極電圧に高周波が重畳されているため、基板が絶縁物であっても表面電位は変調される。しかし、実際の表面電位を測定することは困難なので、導電性基板を用いてこの変調挙動を推定することとした。円筒形陰極上部に設置されている巻取り装置に基板としてタフピッチ純銅線 (JIS H3260, C1100, 直径1mm, 長さ300mm) を吊り下げた。真空外の巻取り装置の一部および陽極にオシロスコープを接続し、スパッタ開始数分後、陽極電位および純銅線の電位を同時に観察した。

4. 2. 3 放電特性の測定

4. 2. 2 と同様に純銅線を吊り下げた。装置内を真空 (1.33×10^{-3} Pa 以下) にした後、アルゴンガスを微量流量バルブにより所定の圧力まで導入した。始めに高周波電力を陽極に供給して放電を発生させ、直流電圧を印加しながらマッチング調整を繰り返した。所定の高周波電力と直流電圧に調整した後、直流電源に設置されている電流計の値を記録した。この際、巻取り装置の真空外の部分の電位をオシロスコープで測定し、観察された波形の最大値および最小値を読み取った。

4. 2. 4 成膜および被膜の観察

被膜形成用基板には、テフロン板 (厚さ1mm, 幅8mm, 長さ300mm) およびタフピッチ純銅線 (直径1mm, 長さ300mm) を用いた。純銅線はスパッタ装置 (アース電位) と電氣的に絶縁し、同一成膜条件で2本成膜して被膜の構造観察と曲げ試験に用いた。基板表面をクリーニングするため高周波電力 (30W) を0.6ks

間投入して基板をプラズマにさらした。成膜に際しては投入する高周波電力とアルゴンガス圧力を変化させることとし、放電時の直流電流が500mAとなるよう放電電圧を調整した。放電電圧は成膜条件によって異なり、220～300Vの範囲であった。円筒形陰極の外周の電磁コイルにはいずれの場合も2A通電した（磁場は円筒形陰極軸上で 1.4×10^{-2} T）。被覆後の純銅線及びテフロン板をニッパで切断し、切断面付近の被膜破面を走査電子顕微鏡（日本電子㈱，JSM-6301F）で観察した。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 高周波電力の効果とセルフバイアス

アルゴンガス圧力が数Paでは、高周波電源の出力を10W程度にすると容易に放電が開始した。圧力を 2.5×10^{-1} Paに下げても約40Wで放電が開始した。この圧力では、高周波電力を投入しない場合、直流電圧を1000V印加しても放電が開始しなかった。プラズマの発生範囲は、直流の場合よりも著しく広がっていた。高周波電力を投入して放電を開始させたのち直流電圧を250Vに上げると、スパッタが開始しチタン原子の発光である青色の発光色となった。純銅線（基板）の周囲には暗部がわずかに認められた。暗部の厚さはおよそ1mm（直径方向）であり、高周波の重畳電力の増加にともない増加する傾向が見られた。この時の純銅線および陽極の電位を観察した結果を図4-2に示す。陽極には直流正電圧に13.56MHzの高周波が重畳している。このためプラズマポテンシャルが変動し、純銅線の電位が変調されているのが見られる。詳細に比較すると、純銅線の最低電位は陽極の最低電位より低く、またわずかに位相差が認められる。

RF 2極スパッタ装置では、一對の電極の表面積を A_1 、 A_2 、DCセルフバイアス電圧をそれぞれ V_1 、 V_2 としたとき、

$$V_1 / V_2 = (A_2 / A_1)^{1/2} \quad (4-1)$$

の関係が導かれることが知られている⁵⁾。

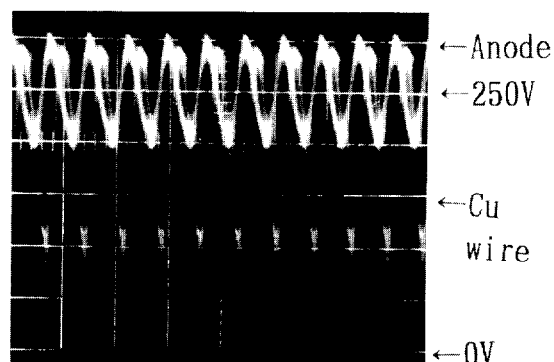


図4-2 純銅線および陽極の電位差波形

本実験の場合、陽極、円筒形陰極および純銅線の3つが電極と考えられるので、単純化して陽極と純銅線を一对の電極と仮定すると、上式から表面積の小さい純銅線が陰極となると推測できる。いずれにしても陽極電位が急に低下した瞬間では基板電位は高いままなので、電子が急激に基板に集まり基板表面のイオンと結合して基板電位が著しく低下しセルフバイアスが発生すると考えられる。

実際にスパッタ装置内で消費される高周波電力は測定できないので、高周波電源の出力を変えて放電特性を調べた結果を図4-3に示す。高周波電力を増加すると放電電流が増加する傾向がみられる。この放電電流が増加する理由は、プラズマの発生範囲が直流電力のみの場合よりも広がり、有効にスパッタされる陰極面積が増大するとともに、放電を維持するために、 r 電子だけでなく α 電子も加わるためと思われる。純銅線の最低電位は、高周波電力の増加に伴い低下したことから、重畳する高周波電力を増加すると発生するセルフバイアスが増大することがわかる。そこで、観察波形の最大値と最小値の両者の平均をバイアス電圧（陽極電位を基準として）とみなして整理した結果を図4-4に示す。高周波電力60Wでは、陽極の平均電位よりおよそ30V低いセルフバイアスが生じることがわかる。前述の純銅線の周囲に観察された暗部は、このセルフバイアスによるものと考えられることから、絶縁性基板でも、加速された正イオンの衝撃を受けることが示唆される。

次に、基板に高周波電力を直接投入した場合について述べる。基板には純銅

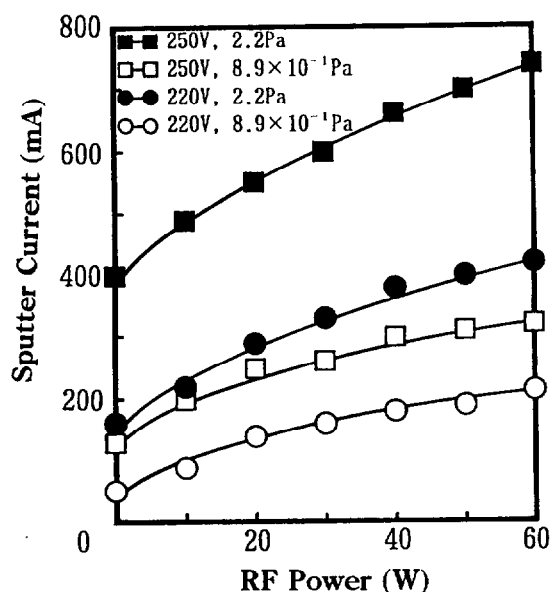


図4-3 高周波電力に対する
スパッタ電流の変化

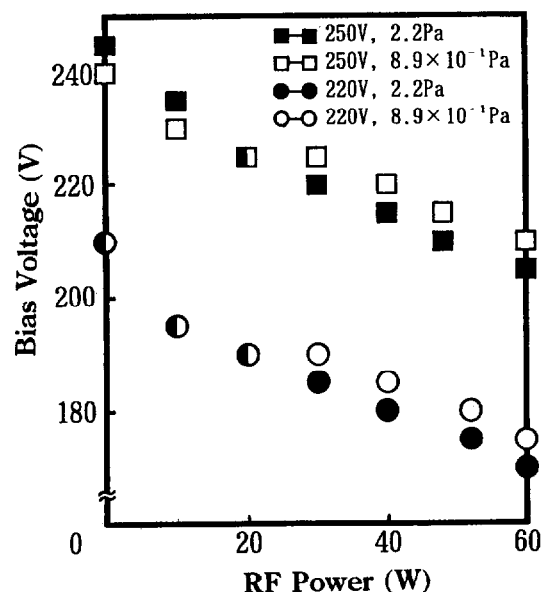


図4-4 高周波電力に対する
バイアス電圧の変化

棒（直径5mm，長さ150mm）を用いた．陽極に直流電圧を印加して放電を発生させた後，高周波電力を20W以上基板に投入すると，純銅棒の周囲に著しい発光が観察されるのにもかかわらず，放電電流は減少した．これは，図4－3と逆の傾向である．放電電流が減少するのは，基板に電子が多量に流入してしまい円筒形陰極付近の電子密度が減少するためであろう．

これらの結果から，陽極の直流電力に高周波電力を重ねる方式で，基板をイオンで衝撃することが可能であり，さらに低スパッタ圧力下で成膜することで基板への高速粒子による衝撃効果も利用できることがわかった．

4. 3. 2 チタン被膜の内部構造

成膜途中で高周波の重畳電力を3段階に増加させて重畳電力と構造との関連を調べた．高周波電力を0W（直流電力のみ），30W，60Wと順次増加させた．成膜時間はそれぞれ2.4ks（合計7.2ks）とし基板には純銅線を用いた．アルゴンガス圧力が，5.8Paの場合を図4－5に，0.92Paの場合を図4－6に示す．図4

5では破面に明瞭な柱状構造がみられ，高スパッタガス圧力の条件では，高周波電力は被膜の構造に影響を与えないことがわかる．一方，図4－6は2層になっている．高周波を重ねしない場合には緻密な被膜とならず，高周波を重ねしてしばらくした後，緻密化が起こっているように見える．高周波電力の変

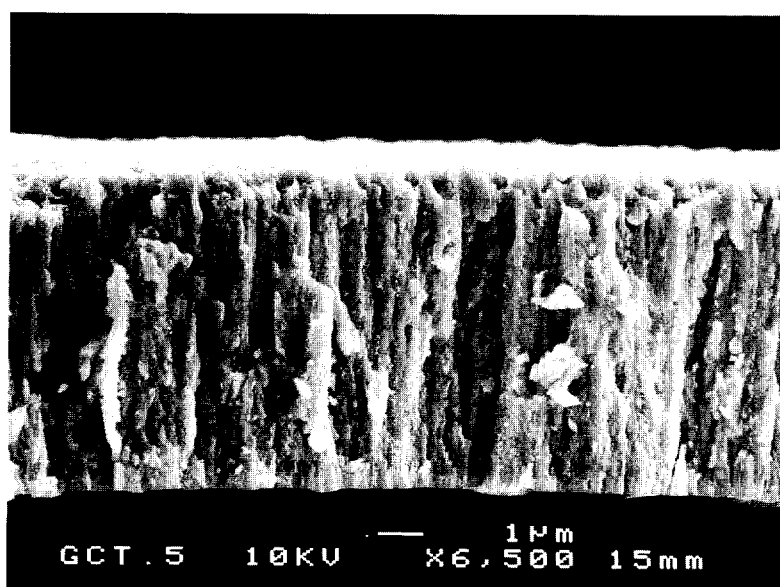


図4 5 高周波電力を3段階に増加させて成膜したチタン被膜の破面（アルゴンガス圧力；5.8Pa）

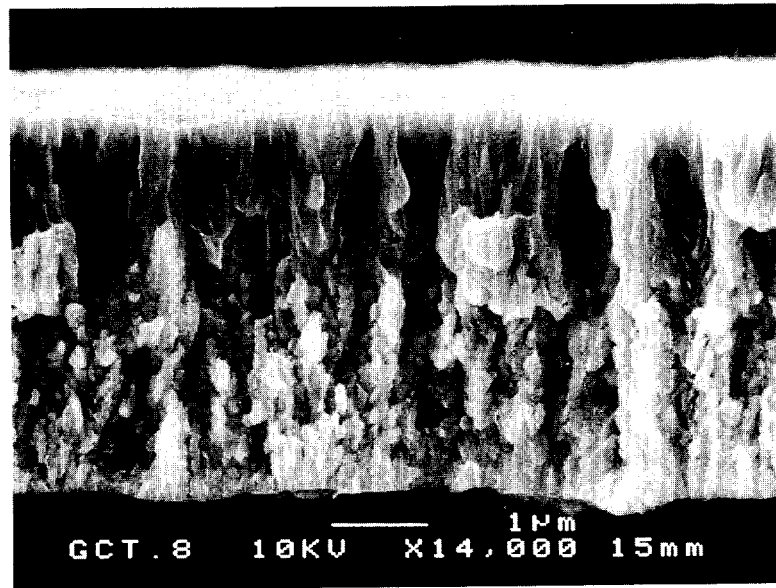
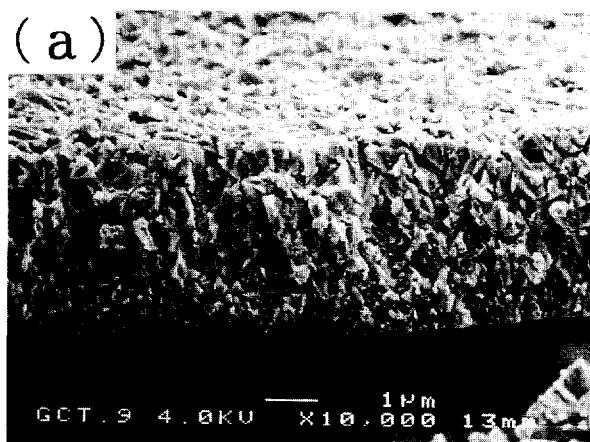
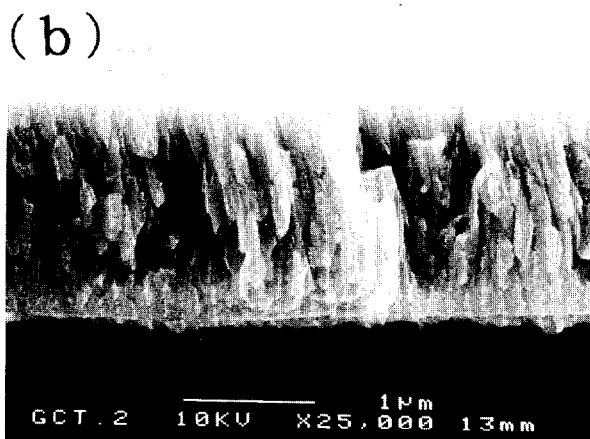


図4 6 高周波電力を3段階に増加させて成膜したチタン被膜の破面（アルゴンガス圧力；0.92Pa）



(a) 直流電源のみ使用
ガス圧；2.1Pa
放電電流；500mA



(b) 高周波電力60W
ガス圧；0.48Pa
放電電流；800mA

図4 7 テフロン基板に成膜したチタン被膜の破面

化が3段階であるにもかかわらず2層に観察されることから、基板温度の上昇による影響が推測される。しかし、本研究では基板の温度測定は困難なので実施しなかった。

次にテフロン板を基板とした場合について述べる。スパッタガス圧力を2.1 Paとし、直流電源のみ使用してスパッタ電流を500mAとした場合を図4-7(a)に、スパッタガス圧力；0.48Pa，高周波電力；60W，放電電流；800mAの条件で成膜した場合を図4-7(b)に示す。成膜時間はいずれも3.6ksとした。(a)は柱状構造でなく、しかも緻密でない。このような構造となる理由は不明であるが、沖らがイオンプレーティングによる薄膜の内部構造を説明するために提案した吸着インヒビションモデル⁶⁾によると、吸着ガスが多い場合に粒状組織となることから、高周波が重畳された場合にはプラズマが広がり、真空容器壁を広い範囲で衝撃して、成膜中の不純物ガス量が増加したためかもしれない。一方、(b)では、柱状構造が認められ、緻密な膜である。この構造は、図4-6の被膜の上層部の構造と類似している。被膜表面は平滑なので、このような緻密な膜は、ThorntonモデルにおけるZone Tの構造の被膜と考えられる。さらに、図4-7の(a),(b)を詳細に観察するとテフロン基板に対して傾斜した方向の成長痕跡が見られる。これは、テフロン基板がわずかに変形していたため、成膜中にさらに変形が進み、陰極に対して傾斜配置となったためである。

これらの観察結果から、低スパッタガス圧力、大放電電流で高周波電力を投入すれば、絶縁性基板上に緻密な被膜を形成できることがわかった。

4. 3. 3 被膜の密着性と内部構造

被覆後の純銅線を直径10mmの鋼丸棒に巻付けた際の割れ、剥離の様子を図4-8に示す。(a),(b)および(c)は0, 30, 60W高周波電力をそれぞれ重畳したものである(アルゴンガス圧力；1.5Pa，スパッタ電流；500mA，成膜時間；3.6 ks)。高周波の重畳電力を増加させると被膜が剥離せず、密着性が向上しているのがわかる。(d)は、低ガス圧力(0.83Pa)，大スパッタ電流(850mA)とした例である。被膜は剥離せず、しかも直線的な割れは観察されない。この曲げ試験と比較するために行った被膜構造の観察結果を図4-9に示す。図4-9(a)は図4-8(a)とまったく同じ成膜条件で成膜したものであり、(b),(c)および(d)も同様である。図4-8および図4-9から、緻密な被膜ほど密着性の向上しているのがわかる。

スパッタされたチタン原子のエネルギーは，アルゴンガスと衝突を繰り返しながら飛行するので基板に到達するまでにエネルギーを失う．篠木は，スパッタ粒子が雰囲気ガス化するのに要する陰極からの距離 d_g が，

$$d_g = (k_B T_G / \xi P_g \sigma_g) \ln E_0 \quad \dots\dots\dots (4-2)$$

で評価できることを報告している⁷⁾．ここで用いた記号は， k_B ；ボルツマン定数， T_G ；スパッタ雰囲気中のガス温度， ξ ；一回衝突あたりのエネルギー平均減少率， P_g ；スパッタガス圧力， σ_g ；衝突断面積， E_0 ；スパッタされた原子の初期エネルギーである．篠木は，チタン陰極がアルゴンガスでスパッタされる場合について具体的に計算している．その計算結果によると，チタン原子の初期エネ

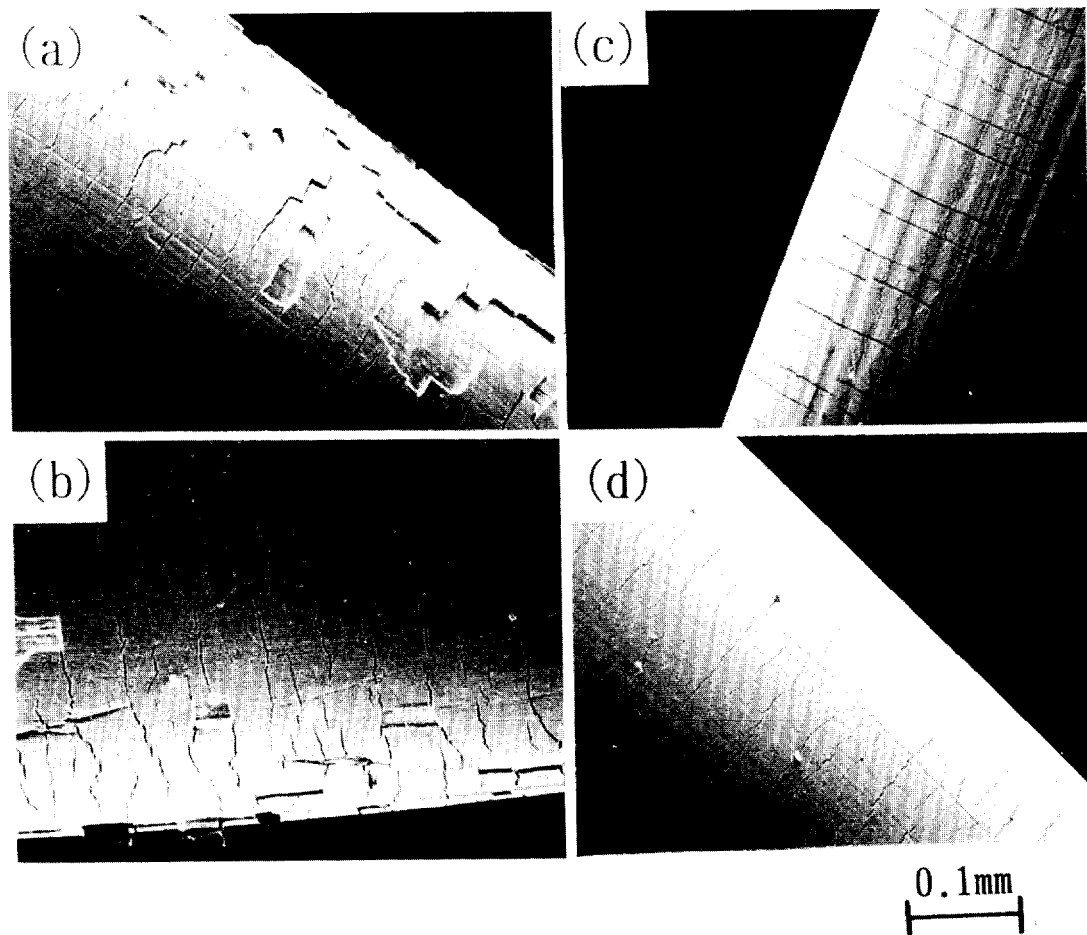


図4-8 チタン被覆純銅線の剝離の状況

- (a) 直流電源のみ使用， 1.5 Pa ， 500 mA
- (b) 30 W ， 1.5 Pa ， 500 mA
- (c) 60 W ， 1.5 Pa ， 500 mA
- (d) 60 W ， 0.83 Pa ， 850 mA

ルギ；3eV，アルゴンガス圧力；1.3Paのとき，およそ $d_g=65\text{mm}$ であり，陰極から3cm飛行した位置では1000K以上のエネルギーを有している．本実験で用いた円筒形陰極の内径は90mmであることを考慮すると，基板への高速粒子の衝撃と正イオンの衝撃の両者の効果が，内部構造の変化と密着性の向上という形で表れたものと解釈できる．

ところで，図4-8および図4-9に示した被膜は，いずれも成膜前に高周波電力を投入して基板表面をクリーニングしたものである．基板クリーニングの効果を確認するため，成膜せずに純銅線の表面をFE SEMで観察したところ，5万倍程度で表面に微細な凹凸がみられた．この凹凸は基板表面がスパッタされたために生じたものと考えられる．さらに，クリーニングせずに図4-8(a)の被膜と同一成膜条件で成膜した被覆純銅線をわずかに曲げたところ，被膜は著しく剝離して脱落した．したがって，高周波によるクリーニングは有効と考えられる．

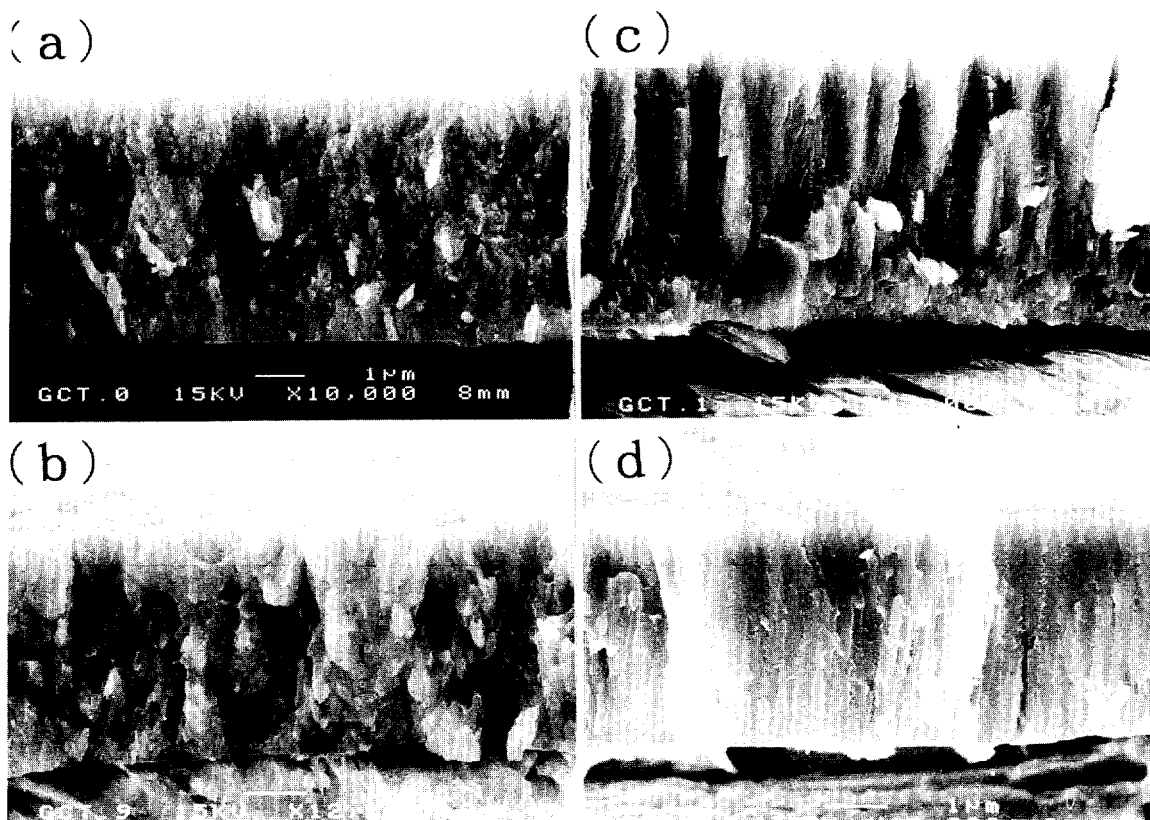


図4-9 チタン被覆純銅線の被膜破面

- (a) 直流電源のみ使用，1.5Pa，500mA
- (b) 30W，1.5Pa，500mA
- (c) 60W，1.5Pa，500mA
- (d) 60W，0.83Pa，850mA

4. 4 結 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置に高周波重畳方式を採用し、放電特性および被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果をセルフバイアスを有効に利用する立場から調べた。主な結果を以下に述べる。

- (1) 陽極へ印加する直流電力に高周波電力を重畳する方式が、イオン衝撃効果を増大すること、および装置の設計上で簡単であることから、最適であることが分かった。
- (2) 本方式によると絶縁性基板にセルフバイアスが発生し、緻密で密着性の良いチタン被膜を形成することができることから、セルフバイアスに起因するイオン衝撃効果を有効に利用できることが分かった。さらに、1 Pa以下の低スパッタガス圧力下で成膜できることから、高速粒子の衝撃効果を利用できることも分かった。
- (3) 上述の両者の効果を利用することで、段階的な高周波電力の投入により、2層構造からなる被膜を形成でき、膜物性を改善できることが分かった。
- (4) 高周波電力を重畳すると、放電開始時に放電が不安定となりプラズマの発光が点滅するような現象は発生せず、安定に稼働できること、また、高周波電力のみを陽極に投入することで基板を簡単かつ迅速にクリーニングできる利点があることが分かった。

第4章参考文献

- 1) 天野公男：ULVAC TECHNICAL JOURNAL No.42 (1995) 26-30.
- 2) 森田正，山本直志，箱守宗人，倉内利春，三沢俊司，松浦正通：
真空，38(1995)255-258.
- 3) 田中 武，原 尚徳他5名：真空，37(1994)255-257.
- 4) S.M.Rossnagel and J.Hopwood：J.Vac.Sci.Technol.B，12(1994)
449-453.
- 5) J.L.Vossen and J.J.Cuomo：in *Thin Film Processes*, (Academic press,
Inc.,1978),Chap.2.
- 6) D.D.Wang and Takeo Oki：J.Vac.Sci.Technol.A，8(1990)3163-3167.
- 7) 篠木藤敏：電子技術総合研究所研究報告，第806号(1980)p21.

第5章 円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置による炭素繊維へのアルミニウム被覆

5.1 緒言

炭素繊維強化アルミニウム複合材料は、軽量、高強度、高靱性を有していることから、宇宙・航空分野だけでなく、自動車材料としても期待されている。炭素繊維強化アルミニウム複合材料を製造する際の主な問題点は、(1)炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性の向上、(2)界面における両者間の反応の抑制、である。そのため金属あるいは化合物を炭素繊維表面に被覆することが行われている。被覆法としては電気メッキ法、CVD法及びPVD法などが用いられている。その中の代表的な例に、CVD法によるTi-B被覆がある¹⁾。この方法は、繊維束の内部にまで被覆できるというCVD法の”つきまわり性”の良さを利用していることから、宇宙・航空関係で一部実用化されている。また、イオンプレーティング法で、炭素繊維の表面にアルミニウムを被覆する方法²⁾が開発されている。この方法の特徴は、つきまわり性は劣るが、被膜の密着性が高く量産性に優れていることなどである。

一方、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いた炭素繊維への被覆法は、装置の構造が簡単で量産性が高く、しかも、円筒形陰極の内部に炭素繊維が置かれることから、イオンプレーティング装置や平板マグネトロンスパッタ装置よりもつきまわり性が良いことが期待できる。

そこで本章では、炭素繊維にアルミニウムを被覆して、実際に炭素繊維束へ成膜するための技術的検討を行い、さらにアルミニウム被覆炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性について調べる。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 予備実験

炭素繊維は一本の細線（モノフィラメント）ではなく束（トウ）になっているので，予備実験として炭素繊維よりも取扱い易いシャープペン用芯（三菱鉛筆KK製，HB，直径0.3mm，長さ100mm）を用いた．基板のシャープペン用芯に対しては特別な前処理は行わなかった．被覆後のシャープペン用芯の表面及び破断面を走査電子顕微鏡（日本電子㈱，T-200）で観察した．成膜条件を下記に示す．放電電圧； 300V，放電電流；500mA，アルゴンガス圧；4Pa，成膜時間；7.2ks．

5. 2. 2 炭素繊維への被覆

炭素繊維には下記のものを用いた．

(1) PAN系高性能品（東レKK，T-300，3K）

(2) ピッチ系高弾性率品（KKペトカ，CARBONIC，HM-50N-2K）

PAN系炭素繊維は，表面にサイジング剤が塗布されているので，アセトン中に浸漬して洗浄し乾燥後使用した．それに対し，ピッチ系高弾性率品は，表面処理の施されていないものをそのまま用いた．炭素繊維は，上下の巻取り装置に一本のトウ（2Kあるいは3K）をそのまま取り付けた．しかし，成膜時には移動せず，トウに引張り力を与えないようゆるめに張った状態とした．これは，サイジング剤の付着していない状態ではフィラメント同士が付着せず広がっているため，この性質を利用してスパッタ粒子がトウの内部にまで侵入しやすくするためである．成膜条件は，放電電圧；260V，放電電流；200mA，アルゴンガス圧；4Pa，成膜時間；1.2ksとした．

5. 2. 3 プリフォームの作製

ピッチ系高弾性率品の炭素繊維にアルミニウム被膜の形成を行った．ただし，成膜条件は，放電電圧；280V，放電電流；300mA，アルゴンガス圧；4Pa，成膜時間；3.6ksとした．アルミニウム被覆した炭素繊維束にアルミホイル（市販品；厚さ12 μ m）を連続して10層かたく巻付けてから長さ5mmに切断した．これを真空蒸着装置の金属蒸発用バスケットの中心に立て装置内を真空にした．その後，バスケットに25Aの電流を約20秒間通電し，アルミニウムを溶融させ

た。溶融温度は実測していないので不明であるが、別途熱電対にアルミホイルを巻付け、バスケット内に挿入して同一条件で通電したところ約1070Kであった。冷却後、得られたプリフォームの表面状況及び溶融したアルミニウムと炭素繊維との界面状況を詳細に走査電子顕微鏡で観察した。

上記と同様に被覆した炭素繊維束にアルミホイルを20層かたく巻付けてから長さ20mmに切断したものをを用いてプリフォームを作製した。この場合は長いので金属蒸発用タングステンボート上に横に置いて加熱、溶融した。得られたプリフォームの中央部付近をペンチで引張って破壊させた後、破断面の様子を走査電子顕微鏡で観察した。

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 被膜厚さの均一性

ここでは、シャープペン用芯を基板として用いた予備実験の結果について述べる。アルミニウムを被覆したシャープペン用芯の外観は、放電条件にかかわらず、いずれの場合も白色で金属光沢はなかった。しかし、ピンセットの先で被覆後の表面を軽くこすると金属光沢が得られた。また、注意深くシャープペン用芯を手で折ると、2本に別れてしまわずに圧縮側の被覆層が変形して被覆層の一部でつながった「く」の字状にできた。アルミニウム被覆はシャープペン用芯全長にわたって行われ、位置による色調の変化はなかった。一般に、油拡散ポンプと油回転ポンプで構成される排気系しかもたないスパッタ装置で作製されたアルミニウム被膜は反射率が低く、白色あるいは灰色となる³⁾。本装置によって作製されたアルミニウム被膜も白色であるが、被膜表面の凹凸によって反射率が低くなっているためである。次に、シャープペン用芯の中央部を手で折り、その中央部における断面を走査電子顕微鏡で観察した。シャープペン用芯が電氣的に絶縁されている場合の被膜の様子を図5-1に示す。

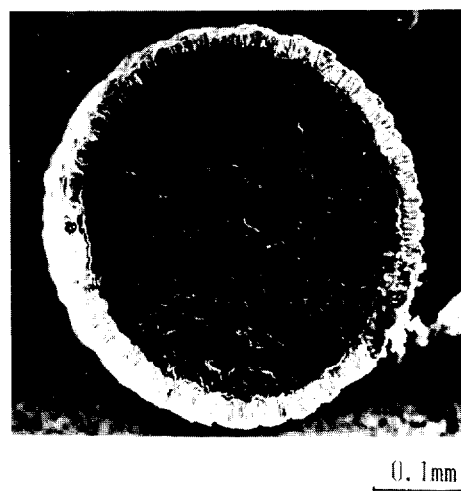


図5-1 アルミニウム被覆
シャープペン用芯の破断面

シャープペン用芯の全周囲には約 $30\mu\text{m}$ の厚さのアルミニウム層が被覆されていた。被膜の内部構造は柱状晶構造であった。また、倍率を高めて被膜の破断面を詳細に観察すると、被覆層とシャープペン用芯との境界面が明瞭に認められた。したがって炭素材とアルミニウム被膜との間には、反応層がないことが示唆される。

これらの観察結果から、細棒状炭素材（シャープペン用芯）の全周に均一の厚さでアルミニウムを被覆することが可能であることがわかった。

5. 3. 2 被覆炭素繊維の観察

被覆炭素繊維の外観は、いずれの場合も白色でやや剛直になっていた。アルミニウム被覆したピッチ系炭素繊維をナイフで切断し、その断面を走査電子顕微鏡で観察した。その様子を図5-2に示す。アルミニウム被覆層は、炭素繊維表面に一部は付着し、一部は剥離していた。炭素繊維に付着していた被覆層の内部構造は、柱状晶構造であった。この部分から被覆層の厚さを求めると、およそ $0.5\mu\text{m}$ であった。これらのことから基板が炭素繊維であっても他の基板と特に異なる点はないことがわかった。

アルミニウム被覆は、PAN系炭素繊維でもピッチ系炭素繊維でも、トウの外周部には良く行われていたが、トウの中心部付近にはされていなかった。炭素繊維の種類による被覆状況を比較すると、サイジング処理の施されているPAN系炭素繊維の場合よりも、表面処理の全く行われていないピッチ系炭素繊維の方が、トウ内部にまで比較的均一に被覆されていた。基板が炭素繊維であっても、被膜の内部構造の違い、あるいは著しい密着性の違いは認められなかった。したがって、炭素繊維フィラメントの束をいかに開繊して成膜するかが重要である。炭素繊維束の中心部まで均一に被覆するためには、開繊および巻取り技術の開発が必要であるが、基本的な装置構造のみに着目すれば、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で十分成膜できると言える。炭素繊維束を開繊すると、円筒形陰極の中心軸付近に広がった炭素繊維束が配置されることになる。そこで、細線を中心軸から 15mm ほど離して成膜したところ、中心軸上と同様に均一の厚さで成膜できた。したがって、開繊した際のモノフィラメントの位置による影響は少ないことがわかる。なお、モノフィラメントが放電開始時にイオン衝撃を受けて断線し、陰極表面に触れることがみられたが、通電加熱されフィラメントが溶融してしまうので大きな障害とはならなかった。

5. 3. 3 炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ

アルミホイルを巻いた炭素繊維トウ一本を，真空蒸着装置内の蒸発用バスケットに立てて通電した．アルミホイルは熔融し，バスケット内にたまった．熔融したアルミニウムの塊状部分からは，炭素繊維の先端がわずかに突き出ていた．そこで冷却後，炭素繊維と熔融アルミニウムとの界面状況を走査電子顕微鏡で観察した．その一部を図5-3に示す．写真中，右上に向かって斜めにみえる棒状のものが炭素繊維であり，マトリックス（アルミニウム）と良く濡れていることが観察される．この写真から炭素繊維と熔融アルミニウムとの接触角を求めると，30度であった．この値は，アルミニウムスパッタした黒鉛板表面と熔融アルミニウムとの接触角値と同一であった⁴⁾．それに対し，スパッタ処理を行わない炭素繊維の場合には，アルミニウムは，まったく濡れていないで両者間には空隙が見られた．したがって，円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置によるアルミニウム被覆は，濡れ性を高める上で極めて効果的であると言える．

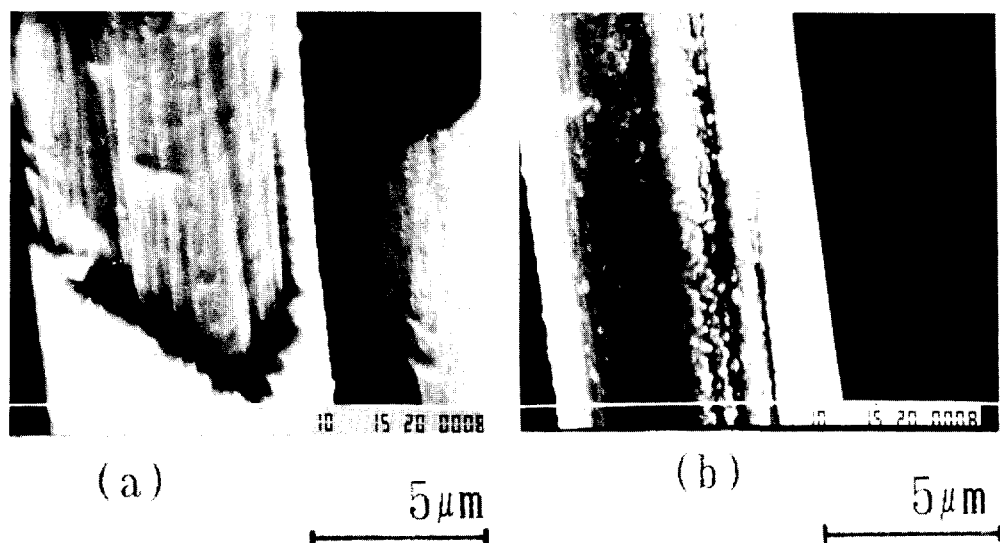


図5-2 アルミニウム被覆炭素繊維の状況

5. 3. 4 プリフォームの破断面の状況

アルミニウム被覆した炭素繊維トウ一本にアルミホイルを巻付け、真空中で加熱すると棒状（直径1.5mm）の炭素繊維／アルミニウムプリフォームが得られた。内部の様子を観察するためにプリフォームの両端を引張り、強制的に破断させた。アルミニウムは、炭素繊維トウの外周部には浸入していたが、中心部付近には浸入していなかった。このことは、トウの中心部にはアルミニウム被覆されていないことと対応している。破断した炭素繊維／アルミニウムプリフォームの外周部の様子を図5-4に示す。炭素繊維フィラメントとマトリックスとはしっかりと接着し、両者の接着状況は良好であった。また、マトリックスから引き抜けた炭素繊維フィラメントにはスパッタで被覆したアルミニウムの付着している様子が観察される。このことから、基板である炭素繊維とスパッタで被覆したアルミニウムの接着強度は極めて高いと考えられる。

炭素繊維／アルミニウムプリフォームを作製した場合、二種類の接着面が形成される。それは、[炭素繊維とスパッタアルミニウム層]と[スパッタアルミニウム層とマトリックスのアルミニウム層]である。図5-4をみると、前者の密着強度の方が後者の密着強度よりも大であるようにみえる。後者はアルミニウム同士が形成している接着面であるにもかかわらず、炭素繊維よりも低いのは興味ある点である。この点は、スパッタアルミニウム層の表面が酸化され、酸化アルミニウムを形成しているためと考えている。このことは、次の点からもうかがわれる。炭素繊維トウをアルミホイルに包み加熱した際、アルミホイルは融解しているのに、スパッタアルミニウム層は融解していない。したがって、スパッタアルミニウム層の表面が酸化アルミニウムになって断熱層となっているのであろう。なお、スパッタアルミニウム層が複合化されても溶融せずに成膜時の内部構造を保っていることを確認するため、炭素繊維に耐熱鋼（SUH310S）を被覆してアルミニウム被覆の場合とまったく同様にプリフォームを作製した。破断面にみられる炭素繊維モノフィラメントの周囲にはアルミニウム被膜の場合と同様に柱状構造の耐熱鋼被膜が確認できた。スパッタアルミニウム層と、溶融したマトリックスのアルミニウムとの濡れ性はスパッタしたアルミニウム層が酸化されることによって影響を受ける。いずれの段階でスパッタアルミニウム層が酸化したのかは不明であるが、いずれにしても酸化を防ぐことは必要である。スパッタでアルミニウムを被覆した後、複合化をすぐに行うことも解決策の一つかもしれない。しかし、完全に酸化膜のない活性なア

ルミニウム被膜は本実験における程度の真空度では形成できず，ごくうすい自然酸化膜は必ず存在するといえよう．一方，本実験のように熔融アルミニウムを炭素繊維束に浸入させてプリフォームを作製する場合，スパッタアルミニウム層が熔融アルミニウムと接触する以前に溶解して，液滴がフィラメント上に付着している状況では，濡れ性向上の効果を示さないということも予想される．この点は，ホットプレスを用いて被覆炭素繊維の複合化を行えば問題とならない．

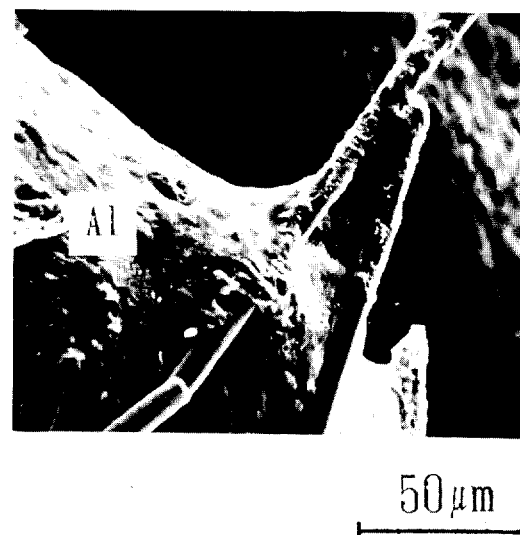


図5-3 アルミニウム被覆炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れの状況

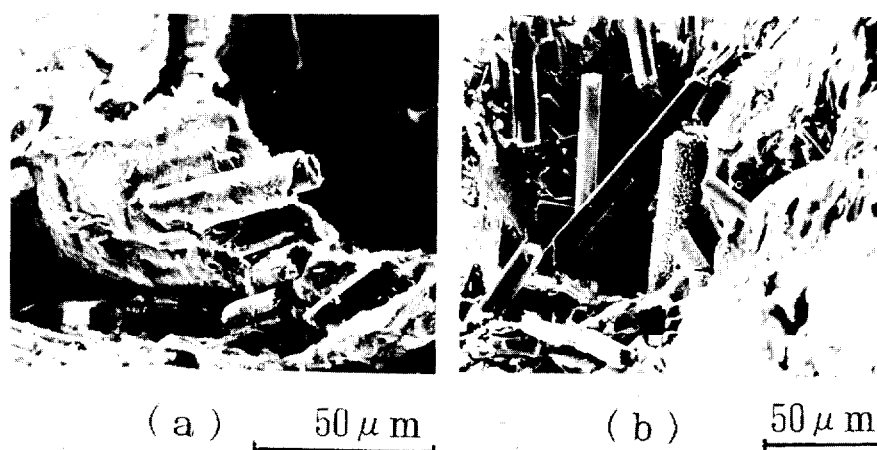


図5-4 プリフォームの破断面の状況

5.3.5 繊維と被覆層の密着性に及ぼす残留応力の影響

プリフォームを作製した後も被覆アルミニウム層が成膜時の内部構造を有していたことから，被膜の内部構造が複合材料の強度に影響することが示唆される．また，複合材料では極細繊維が用いられるので，複合化した後に被覆層に残留している応力がマトリックス 繊維間の強度に影響を及ぼすであろう．そこで，被覆層に残留応力が存在する場合の繊維と被覆層との界面に発生する応力について以下に考察する．

図5-5に示すように被覆層と繊維との界面に発生する応力をモデル化した．

このモデルでは実際とは逆に界面に半径方向の引張り応力 σ_r が作用して、被覆層内に圧縮応力 σ_θ が発生すると考える。すなわち、内圧を受ける厚肉円管の応力問題⁵⁾と類似したものとして扱う。被覆層が弾性変形していると仮定すれば、応力の釣合方程式と歪みの適合条件式から、 σ_θ は、

$$\sigma_\theta = C_1 + C_2 / r^2 \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

で表される。ただし、 C_1 、 C_2 は r に無関係な定数で、

$$C_1 = r_0^2 \sigma_r / (t^2 + 2 r_0 t)$$

$$C_2 = r_0^2 (r_0 + t)^2 \sigma_r / (t^2 + 2 r_0 t) \quad \dots\dots (5-2)$$

である。ここで r_0 は基板の半径、 t は被覆層の厚さを示す。上式から、被覆繊維を想定して $\sigma_r = 100 \text{ Mpa}$ のときの σ_θ を求め、表5-1に示す。この結果から、被覆層に圧縮応力が残留している場合には界面に引張り応力が発生し、極細繊維の場合には密着性が低下し著しい場合には界面での剝離を誘発することが示唆される。しかし、被覆層と強化繊維との界面における密着性が複合材料の強度に及ぼす影響は単純ではない。例えば、炭素繊維強化アルミニウム複合材料を著しく変形した場合炭素繊維がマトリックスのアルミニウムよりも先に破断するので、繊維内部に生じた亀裂が被覆層に伝播せずに界面で剝離し、結果として繊維の引き抜きを生じるとかえって複合材料の強度が向上するということも考えられる⁶⁾。スパッタ成膜後の被膜内の残留応力が複合化の過程でどのように変化するか（被覆層の酸化膨張などのため）明らかでないので、これらの点についても今後詳細に検討する必要があると思われる。

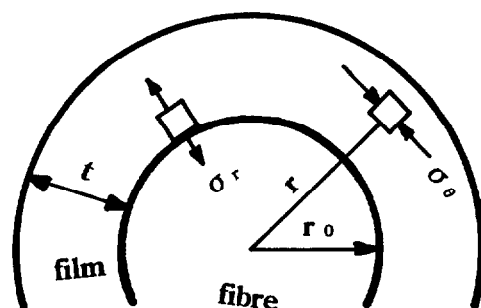


図5-5 界面に発生する
応力のモデル

表5-1 0.1 GPaの σ_r を生じる σ_θ
(単位GPa, ただし $r = r_0 + t/2$ とした)

$r_0 \backslash t$	1 μm	2 μm	3 μm	4 μm
500 μm	50	25	17	12
10 μm	1	0.5	0.33	0.25
5 μm	0.5	0.25	0.16	0.12

5. 4 結 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で、繊維束へ成膜するための技術的検討として実際に炭素繊維にアルミニウムを被覆し、さらにアルミニウム被覆炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性を調べた。主な結果を以下に述べる。

- (1) 開織していた炭素繊維束周辺のモノフィラメントの全周に均一厚のアルミニウム被覆ができたことから、本質的には炭素繊維にアルミニウム被覆が可能であることが分かった。実用化する場合には開織する必要がある被覆方式に工夫が必要であることが分かった。
- (2) アルミニウムを炭素繊維に被覆することは、炭素繊維と熔融アルミニウムとを複合する場合に濡れ性を著しく向上させるので、複合材の作製法に適することを示唆した。
- (3) 炭素繊維とスパッタアルミニウム被覆層の界面、およびスパッタアルミニウム被覆層とマトリックスのアルミニウムとの界面における密着強度を比較すると、前者の方が後者の密着強度よりも大きく、これはスパッタ法におけるイオン衝撃効果が有効に働いた結果であると解釈された。
- (4) これらの結果から、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置に繊維束を開織する装置を組み込むことで、FRM用強化繊維束の被覆処理に有効に利用できることが示唆された。

第5章参考文献

- 1) R.T.Pepper, J.W.Upp, R.C.Rossi and E.G.Kendall:Met.Trans.,
2(1971)117-120.
- 2) T.Ohsaki, M.Yosida, Y.Fukube and K.Nakamura:Thin Solid Films,
45(1977)563-568.
- 3) 表面処理技術総覧, 吉田豊彦編, 産業技術サービスセンター,
(1987)P.973.
- 4) 北原 晃:工業材料 第33巻12号(1985)66-71.
- 5) 益田森治, 室田忠雄著:工業塑性力学(1975,養賢堂) p137.
- 6) 落合庄治郎, 北條正樹:粉体および粉末冶金, 45(1998)302-308.

第6章 イオン衝撃効果の増大を目的とした陰極形状の検討

6.1 緒言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、第3章で明らかにしたように、導電性基板を接地すると基板へのイオンの衝撃効果が得られる。より大きな衝撃効果を得るためにバイアス用電源を使用することができるが、バイアス用電源を用いてイオン衝撃効果を増すと、基板表面での再スパッタによって被膜と基板との界面に混合層あるいは化合物層が形成され、かえって密着性の低下をまねくおそれがある（3.3.3で指摘した）。基板へのイオン衝撃効果は、基板を衝撃するイオンの数と加速電圧に依存するので、基板表面での再スパッタを抑制するために、イオンの加速電圧を増大させずに基板に到達するイオン数を増大させる工夫が必要であろう。平板マグネトロンスパッタ装置ではこのような目的で非平衡化^{1~4)}する場合がある。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では陰極表面がいずれの位置においても対向していることから、単に陰極形状を変更することによって同様に非平衡化が達成できると思われる。

そこで本章では、基板へのイオン衝撃効果を増加できる陰極形状について考察し、さらに、実際に装置を製作して基本的性能および基板へのイオン衝撃効果について被膜の密着性の観点から調べる。

なお本章は、円錐形陰極および円筒・円錐形陰極の2種類の陰極形状に関する実験で構成されているので以下に本章の構成を示す。

6.2で円錐形陰極のねらいについて述べ、6.3および6.4で円錐形陰極を用いた場合の実験方法、結果について述べる。次に、6.5で円筒・円錐形陰極を用いた場合のねらいについて述べ、6.6および6.7で、この場合の実験方法、結果について述べる。最後に6.8で、以上の二つの実験から得られた結果を円筒形陰極の場合と比較・検討する。

6.2 円錐形陰極のねらい

基板を衝撃するイオンの個数と1個のイオンが有しているエネルギーは、陰極

表面と基板間の距離によって大きく左右される。円筒形陰極の直径を小さくした場合には、陰極表面と基板間との距離が短いので、多数のイオンが基板に到達する。そのために基板を接地するとイオン衝撃が過大になり、基板上での再スパッタによって成膜速度が低下すると考えられる。そこで図6-1(a)に示すような円錐形陰極とし、その中心軸上に細線を設置する構造とすれば、円錐形陰極の頂部（図中下部）では陰極表面と基板間の距離が短く、底部（図中上部）では長くすることができる。成膜中に細線（基板）を頂部から上方へ向って連続的に移動させれば、被膜形成の初期のみ強くイオンで衝撃することが可能となり、強固に基板と密着した被膜が形成することが期待できる。しかしながら、円錐形陰極では陰極表面が中心軸と平行ではないので、磁場と電界の方向が直交せず成膜速度の低下をまねくおそれがある。そこでこの対策として、円錐形陰極の頂部に設けた小穴の内部にホローカソード放電を発生させることにした。予備実験を行ったところ、内径20mm、長さ40mmの小穴では、アルゴンガス圧6.7Paのとき小穴の内部で放電したことからホローカソード放電が利用できる可能性が認められた。ホローカソード放電は、近接して置かれた2つの陰極の周囲に発生した負グローが重なり合って強い放電が得られる放電様式であり、円錐形陰極の底部へ電子を供給し、さらにホローカソード放電内にある

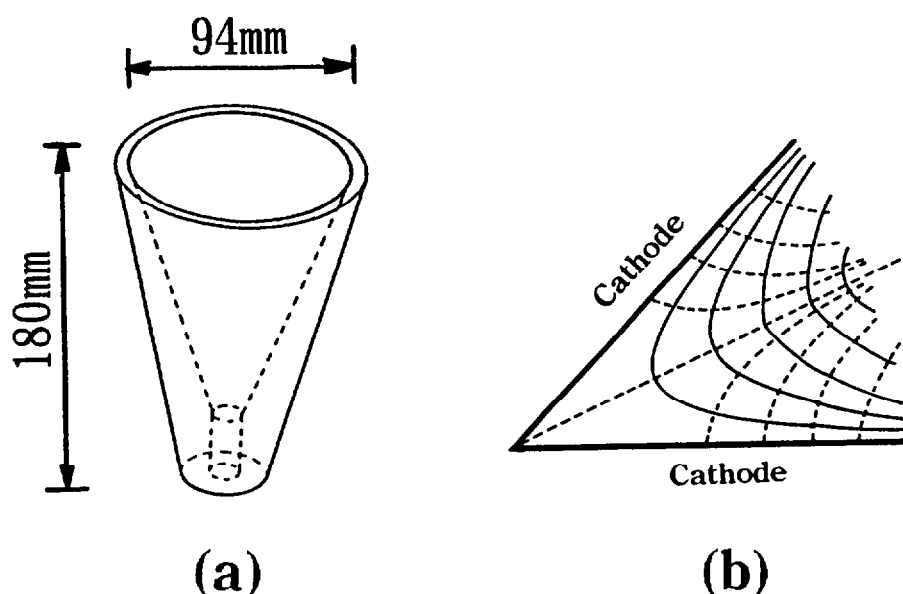


図6-1 円錐形陰極の概要

(a) 形状と寸法

(b) 頂部の電気力線（点線）と等電位線（実線）

基板表面に強いイオン衝撃をおよぼすことが期待される。スパッタ装置にホローカソード放電を利用した例は少ないが、例えば、T.Jungらは、ホローカソード放電を利用したスパッタ装置を⁵⁾、また、H.Kawasakiらは、細管の内面にコーティングする目的でマグネトロンスパッタとホローカソード放電を併用したスパッタ装置を考案している⁶⁾。

円錐形陰極の頂部に上述した小穴を設けても、安定した放電を維持するのに大きな影響を及ぼさないであろう。2次元静電場とすると、頂部付近では図6-1(b)に示すような等電位線を形成するので、頂部付近の電界強度は小さい。空間電荷の発生によって放電中では2次元静電場ではないが、シース付近では2次元静電場と同様な傾向が維持されると考えられる。陰極形状の変更に伴って頂部に陽極を設置できないが、円錐形陰極内部の電子は、陰極表面で底部の方向に追い返されるので頂部では不要であろう。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の実際の電極構造は複雑なので、プラズマ空間における電位分布を検討するために仮想的な陽極を考え、棒状の仮想陽極とその周囲を取り囲む円筒陰極との間のプラズマ空間における電位分布について以下に検討する。

円筒座標系におけるポアソンの方程式は、図6-2に示すように空間電荷分布を $\Phi(r)$ とすると、

$$d^2\Phi/dr^2 + 1/r(d\Phi/dr) = -\rho/\epsilon_0 \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率を示す。 ρ は正電荷密度で一定と仮定し、 $\Phi(r_a)=V_T$ (仮想陽極の電位)、 $\Phi(r_c)=0$ 、 $r=r_a$ のとき、 $d\Phi/dr=0$ において微分方程式を解く。このとき、

$$f(r) = r^2 - r_c^2 + r_a^2 \ln(r_c/r)^2$$

$$f_0 = r_a^2 - r_c^2 + r_a^2 \ln(r_c/r_a)^2$$

とおくと一般解は、

$$\Phi/V_T = f(r)/f_0 \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

で与えられる。(6-2)式を用いて、仮想陽極半径 r_a の増減にともなう電位分布 Φ の変化を計算した結果を図6-3に示す。円筒陰極の内径が一定のとき、仮想陽極半径 r_a が減少するとシース領域内の電位勾配が減少することがわかる。上述した一つの陽極と円錐形陰極から構成される電極は、電子が陰極付近に強く拘束されないことから、円筒形陰極と比べて仮想陽極径が小さいと推測される。したがってスパッタ成膜に際し、より高い陽極印加電圧あるいは高アルゴン圧力下での成膜が必要と考えられる。

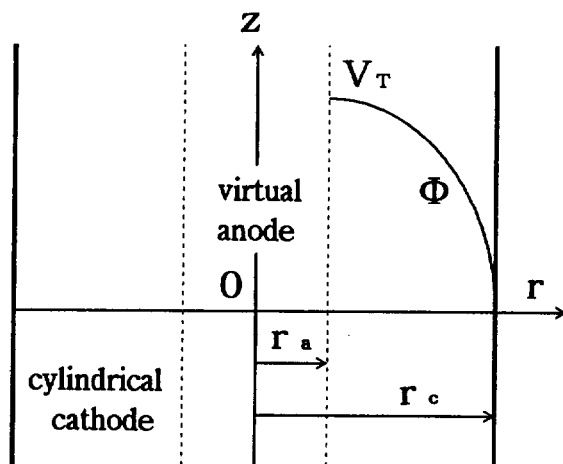


図 6 - 2 棒状の仮想陽極モデル

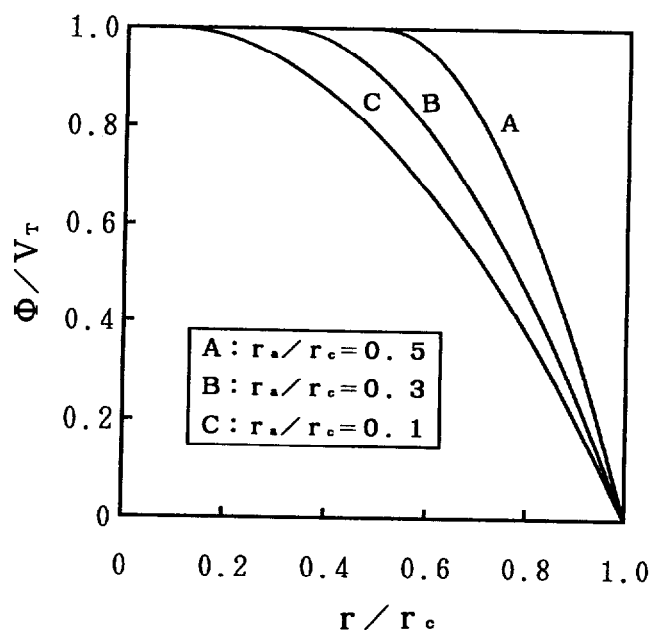


図 6 - 3 仮想陽極半径に関する
電位分布の変化

6. 3 実験方法

本実験では、ホローカソード放電の効果を確認するために電磁コイルを使用せず、図 6 - 1 (a) に示した形状の陰極を炭素鋼（材質 SS41）で製作し、実際にこの陰極を使用した装置を試作した。実際に放電させると、やや放電が不安定であった。そこで、スパッタガスをアルゴンガスとした場合、およびアルゴンガスに水素ガスを混ぜた混合ガスの場合について、ガス圧とスパッタ電流の関係、および放電電圧と放電電流の関係を調べた。混合ガスの導入に際しては、微量流量バルブで調節しながら水素ガスを 0.027Pa まで導入し、さらに別の微量流量バルブからアルゴンガスを導入して、装置内圧力が 5.3Pa になるよう調節した。

2. 3. 2 と同様にバイアス電流の測定を行った。基板として鉄線およびコンスタンタン線（熱電対用素線、直径 0.508mm、長さ 270mm）を円錐形陰極の中心軸上に設置し、電流計を介して真空容器外で接地した。放電電圧を変化させて基板からアースに向かって流れる電流（バイアス電流）を測定した。スパッタガスの導入圧力は上述と同じにした。成膜用の基板にはタフピッチ純銅線

(直径1mm, 長さ270mm)を用いた。放電電圧; 410V, 放電電流; 300mA, 成膜時間; 7.2ksの条件で成膜した。スパッタガスの導入圧力は放電特性の測定の場合と同一とした。純銅線は電氣的に他の部分と絶縁した。被覆銅線を10mm間隔にニッパーで切断し15本の試料を作成した。破断面をSEM(日本電子㈱, T-200)で観察しそれぞれの位置における被膜の厚さを求めた。さらに, 円錐部分から採取した試料1個と小穴部から採取した試料を1個選び, 高分解能SEM(日本電子㈱, JSM 6301F)で破断面を詳細に観察した。また純銅線を15k Ω の抵抗を介してアースに接続して成膜し同様に観察した。このときバイアス電流は26mAであった。

6. 4 実験結果および考察

6. 4. 1 水素ガス混合ホローカソード放電

円錐形陰極を用いて放電の様子を目視観察した。放電を開始させるのに必要な陽極印加電圧は400V程度であった。円錐部にはグロー放電が発生したほか, 頂部のホローカソード放電用小穴内部でも放電した。しかし, 長時間放電して陰極をクリーニングした後にも, 点滅するような異常放電がときどき発生した。したがって, 円錐形陰極では円筒形陰極よりもグロー放電を起こし難く, 放電を安定させるためのなんらかの工夫が必要であった。

ホローカソード放電を発生させるためには, 二つの陰極の周囲に発生する負グロー部を重ね合わせる必要がある。一方, 放電ガスを水素ガスとした場合, 陰極暗部の幅が広いことが知られている⁷⁾。陰極暗部の形成は, 電子とイオンの移動度の違いに起因するので, イオン種の質量が小さくなると暗部が広がるからである。水素ガスを混合するとホローカソード放電が起き易くなると思われるので, スパッタガスをアルゴンガスのみの場合および, アルゴンガスと水素ガスの混合ガスを用いた場合について放電の様子を観察した。

水素ガスを混合すると, 放電を開始させるのに必要な陽極印加電圧が低下し, 250V程度で放電が開始した。さらに450V程度まで電圧を上昇させても安定した放電が得られた。

スパッタガス圧-放電電流, および放電電圧-放電電流の関係をそれぞれ図6-4, 図6-5に示す。

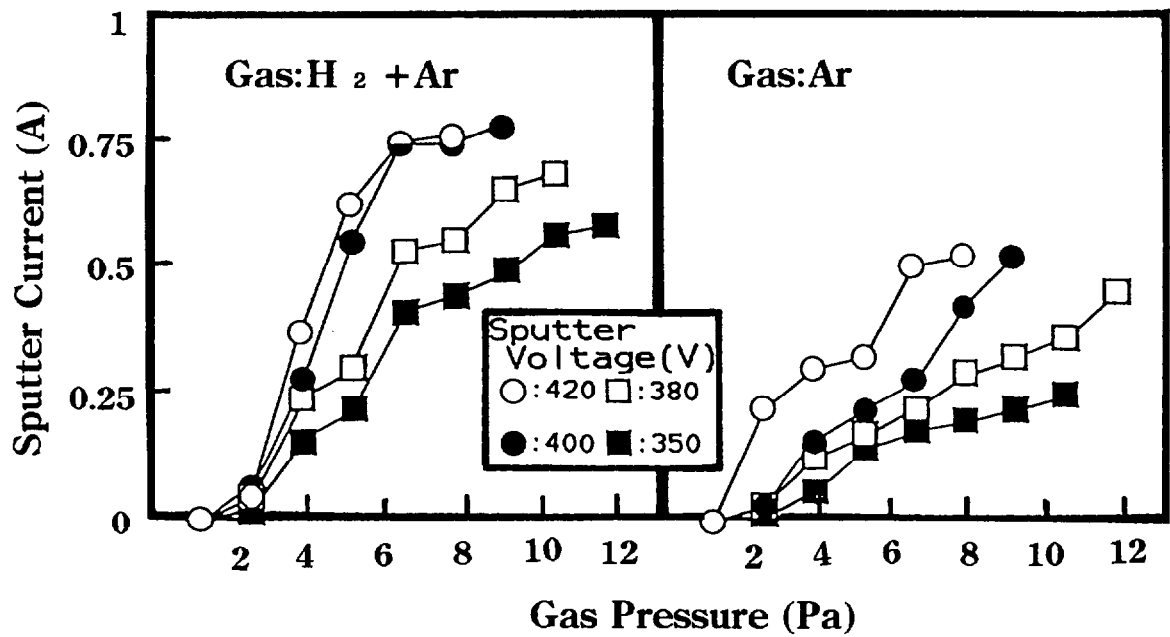


図 6 - 4 スパッタガス圧に対する放電電流の変化

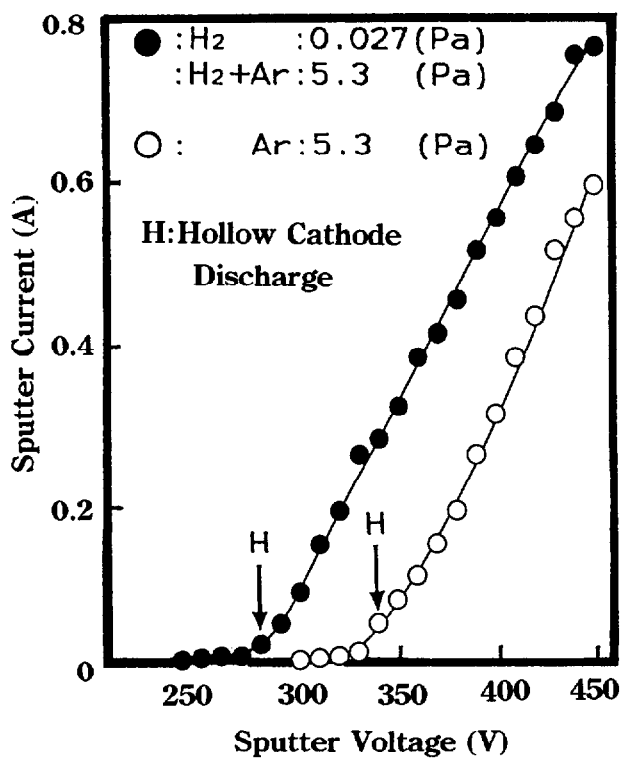


図 6 - 5 円錐形陰極を用いた場合
の放電特性

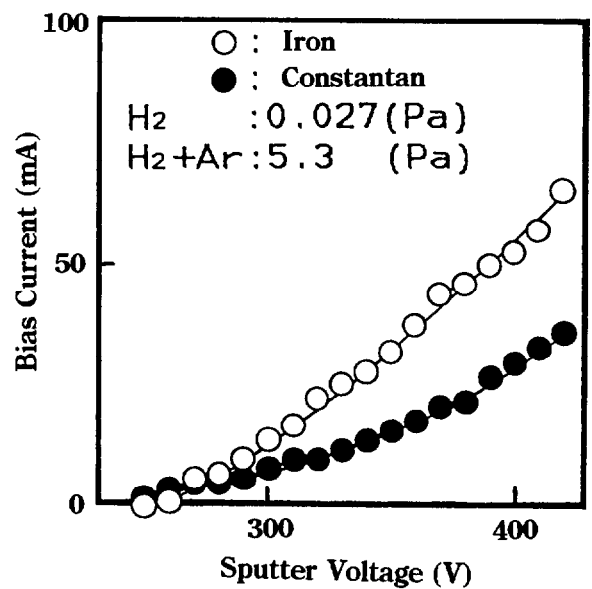


図 6 - 6 円錐形陰極を用いた場合
のバイアス電流

図6-5中の記号Hは、この放電電圧以上で円錐形陰極頂部の小穴内部にホローカソード放電と思われる強い発光が観察されたことを示す。この二つの結果から、放電電圧を一定とすると、アルゴンと水素の混合ガスを使用した方が放電電流が大きく、しかもホローカソード放電が低い放電電圧で発生することがわかる。また、放電電圧を図6-5中のH以上の電圧に上げると放電電流が急激に増大していることから、ホローカソード放電が有効に作用していると考えられる。

基板をアースに接続してバイアス電流を測定した結果を図6-6に示す。放電電圧を増すと、それにともなってバイアス電流は増加した。バイアス電流は、電気抵抗の小さい鉄線の方が大きな値を示した。円筒形陰極の場合(2.4.2参照)と比較すると、いずれの線の場合もバイアス電流が著しく大きい。本実験では、鉄線の場合、放電電圧400Vで50mAのバイアス電流が流れた。基板を衝撃しているイオンの分布状態は不明であるが、ホローカソード放電内におかれた基板表面が、著しくイオン衝撃を受けると推測される。イオン衝撃によって基板表面が円錐形陰極の頂部付近でクリーニングされ、被膜の基板との密着性が向上するであろう。基板をアースに接続すると、イオンの衝撃によって基板の温度が上昇し、被膜と基板との界面で化合物層を形成することが考えられる。実際、基板に直径1mmの銅線を用いてバイアス電流を測定しようと試みたところ、ホローカソード放電内部に置かれた部分で溶融し、破断した。そのため、純銅線へ被覆する場合には電気抵抗を介してアースに接続した。

6.4.2 被膜の内部構造と基板との密着性

ホローカソード放電用小穴の最下部を基準として、銅線上に堆積した炭素鋼被膜の膜厚分布を図6-7に示す。ホローカソード放電部にも被膜が形成されており、近接したグロー放電部と同じ約 $0.8\mu\text{m}$ の膜厚であった。円錐形陰極の底部付近では薄くなっていた。成膜速度は $0.4\mu\text{m/h}$ であり、一般的なスパッタ装置よりも遅い。図6-8に得られた被膜の破断面を示す。(a)は、ホローカソード放電内の被膜、(b)は、グロー放電部の被膜である。純銅線を電気抵抗を介してアースに接続した場合の被膜断面を(c),(d)に示す。成膜位置は(a),(b)にそれぞれ対応している。(c),(d)では、基板表面の再スパッタによって膜厚が半分程度に減少している。いずれの被膜も円筒陰極型スパッタ装置による被膜と比較すると、はっきりした柱状晶構造がみられ緻密でない。

基板との密着性を検討するために
行った曲げ試験での被膜の剥離の様
子を図 6 - 9 に示す。(a),(c)はホ
ローカソード放電部内の試料,(b),
(d)はグロー放電部内の試料である
(成膜条件は図 6 - 8 と対応してい
る)。(a),(c)では剥離はみられない。
(b),(d)では(d)の方が細かく剥離し
ている。これらの剥離状況の違いは、
イオン衝撃の大小と対応しており、
イオン衝撃が大きいほど被膜の密着
性が向上していることを示唆する。

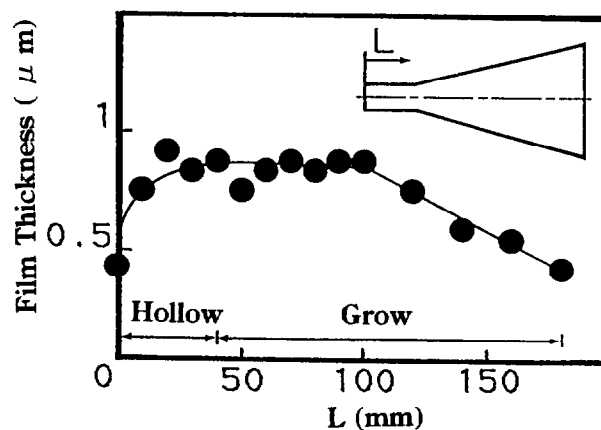


図 6 - 7 基板位置による
膜厚の変化

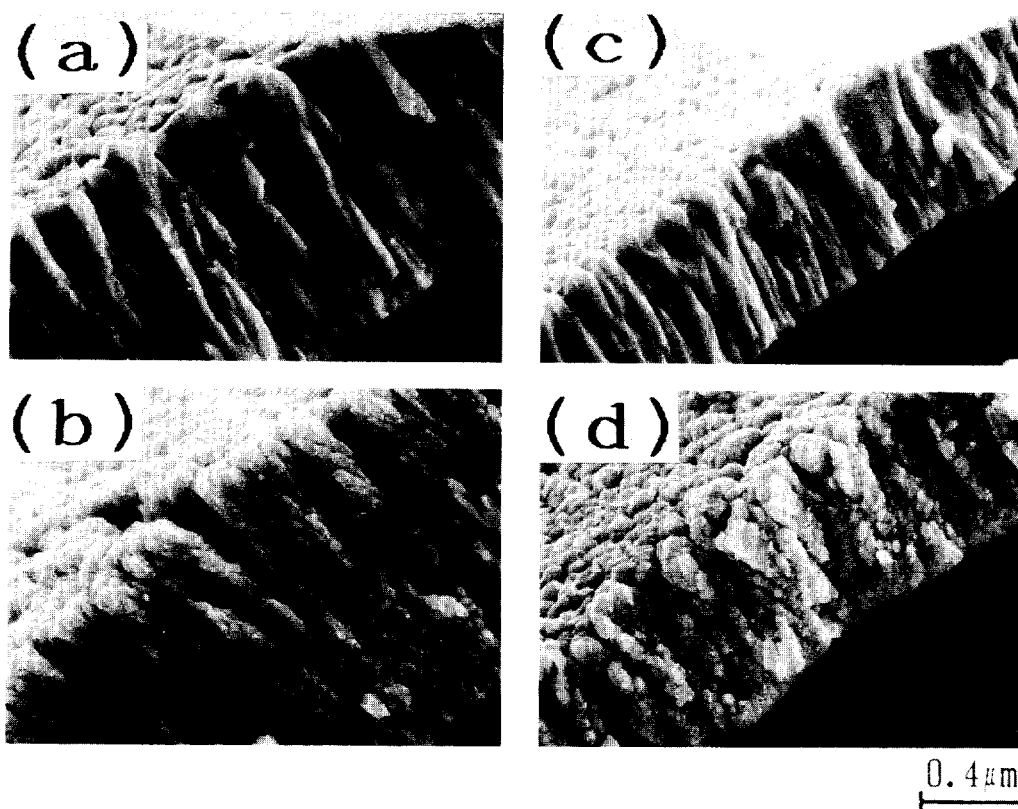


図 6 - 8 炭素鋼被膜の破面

- (a) 基板を絶縁, ホローカソード放電内
- (b) 基板を絶縁, グロー放電内
- (c) 15 kΩ の抵抗を使用, ホローカソード放電内
- (d) 15 kΩ の抵抗を使用, グロー放電内

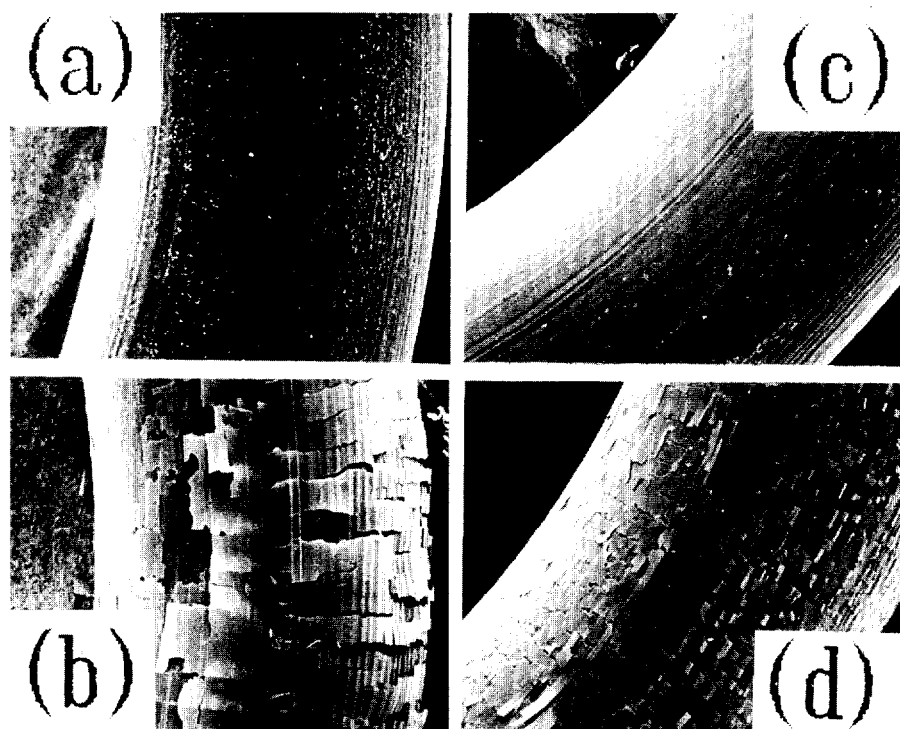


図6 9 曲げ試験における剝離の状況

6. 5 円筒・円錐形陰極のねらい

前述の実験から、円錐形陰極を用いた装置ではバイアス電流は著しく大きい
が、成膜速度が遅いことがわかった。同一形状のアルミニウム製陰極を作成し、
電磁コイルを使用して磁場を形成しても同様であった。これは、円筒形部がま
ったくなく、マグネトロンスパッタとしての
効果がほとんどないためであろう。そこ
で、円筒と円錐を組み合わせた形状の陰極
について検討することとした。円筒部では
電界と磁界が直交してマグネトロンスパッ
タ化されるので成膜速度が大きく、円錐部
では電界と磁界は直交しないために電子を
陰極表面近傍に拘束せず、バイアス電流が
大きいと考えられる。

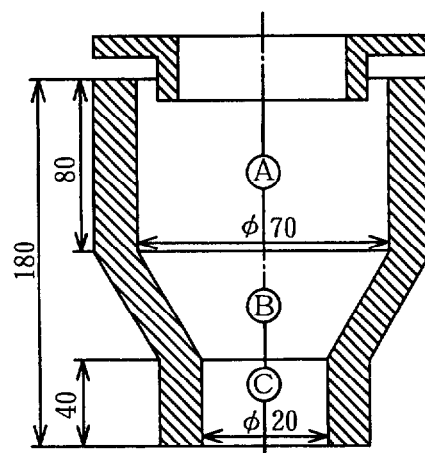


図6-10 円筒・円錐形
陰極の概要

試作装置の陰極形状および陽極の状況を図6-10に示す。主な特徴は、
 (1) 円筒形陰極(図のA部)下部に円錐形陰極部(図のB部)を設けたこと、
 (2) 円錐形部の下部にホローカソード放電用小穴(図のC部)を設けたこと、および、
 (3) 陽極を円筒形陰極の上部のみに設けたことである。
 円筒と円錐で構成される形式を採用したのは、プラズマが陰極表面付近のみに集中しないこと、さらに、円錐部分で細線(基板)と陰極表面を接近させ、細線(基板)をプラズマにさらしやすくすることの2点を意図したためである。このような構造は円錐部で電子を放電空間へ追い返す傾向を示すので、陽極を一個使用するだけでも良いと考えられる。しかし円筒形部分が短いので大きな成膜速度が得られにくいと予想される。そのため、本実験でも小穴部を設け、小穴内部にホローカソード放電を発生させることによって陰極内部へ電子を供給することとした。

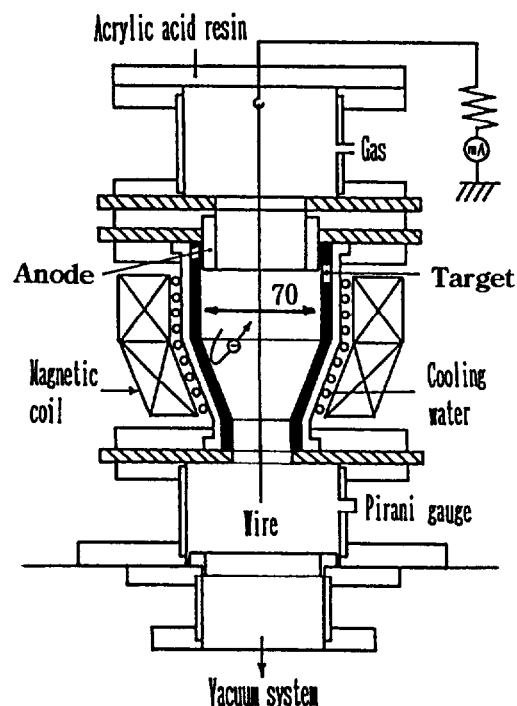


図6-11 円筒・円錐形陰極
を用いた装置の概略図

6. 6 実験方法

試作装置の概略を図6-11に示す。工業用純チタン丸棒(JIS H4650, 2種)を図6-10に示した形状に旋盤加工し陰極とした。リング状陽極はステンレス鋼製とした。陰極をステンレスパイプ内に置き、この外周に電磁コイルを巻いた。アルゴンガスは、微量流量バルブを介して円筒形の陰極上部から導入し、陰極の上下2カ所から排気した。装置の基本的性能を把握するため放電特性を調べた。この際基板は設置しなかった。バイアス電流の測定に際しては基板として熱電対用素線のコンスタンタン線あるいは鉄線(おのおの直径0.508mm, 長さ約400mm)を用いた。成膜用の基板にはタフピッチ純銅線(JIS H3260, C1100, 直径1mm, 長さ300mm)を用いた。基板電位を、(1)電気的に絶縁する、

(2) 10k Ω あるいは5k Ω の抵抗を介して接地する，ことによって変化させた．成膜条件は，放電電圧；310V，放電電流；400mA，アルゴンガス圧；5.3Pa，成膜時間；0.9ksとした．電磁コイルに4.4Aを通電して磁場を測定したところ，円筒・円錐形陰極の中心軸上付近で約 7×10^{-3} Tであった．得られた被覆純銅線をニッパで切断し，切断面を走査電子顕微鏡（日本電子㈱，JSM-6301F）で観察した．

6. 7 実験結果および考察

6. 7. 1 放電特性とバイアス電流

試作装置の組立後プリスパッタを行った．数時間後にはチタン原子の発光と考えられる青色の発光色となった．陰極の中心部（基板の置かれる位置）で著しく発光することから，プラズマが陰極の表面付近に集中しないことがわかった．放電電圧を僅かに下げると小穴内部でも放電しているのが見えた．放電特性を図6 1 2に示す（測定時に放電電圧を変えた方向を矢印で示した）．放電電圧400Vで500mA程度の放電電流が得られ，円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の特性（2. 4. 1 参照）と比較して大差ないことがわかった．この放電特性図からでは陰極に小穴部を設けた効果は不明であるが，小穴内部でも放電していることから若干のホローカソード放電による効果はあると考えている．

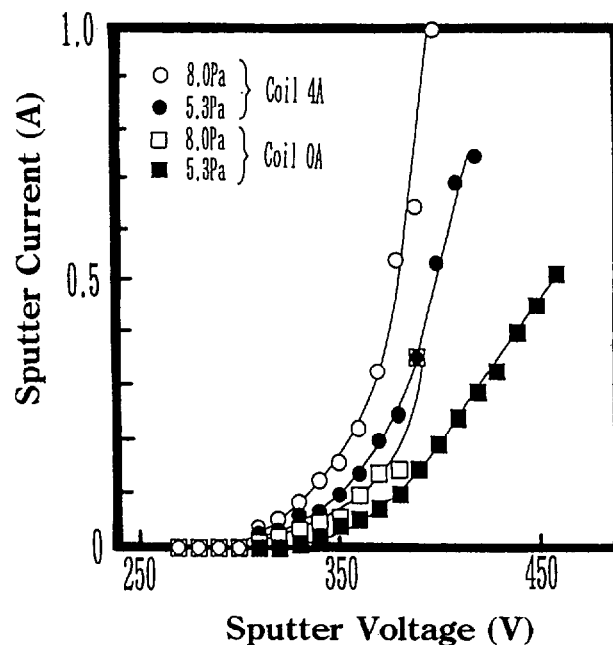


図6 1 2 円筒・円錐形陰極を用いた場合の放電特性

バイアス電流の測定結果を図6-13に示す。バイアス電流は放電電流の1割近い値であった。多量の正イオン衝撃を受ける陰極の表面積が、正イオン衝撃を受ける基板の表面積より著しく大きいので、おおよそ、100倍陰極の方が表面積が大きいと見積もると、単位面積当たりでは基板表面を衝撃するイオン数が、陰極表面を衝撃するイオン数より10倍近く大きいことになる。

Kadlecらは非平衡マグネトロンスパッタ装置において、基板付近に数ミリテスラの磁場を形成すると、陰極と基板の両側で放電が維持され、基板を衝撃するイオン電流が陰極を衝撃するイオン電流より大きくなることを見いだした¹⁾。彼らは、この放電様式をdouble-site-sustained discharge (DSSD) と呼び、緻密なTiN膜を形成するのに有効であることを指摘している。本実験では、陰極側のみで放電を維持しているが、基板を接地した場合、単位面積当たりのイオン電流を考えれば、DSSDと同様に陰極側よりも基板側の方が大きくなる。ただし、このような多数のイオン衝撃を受けるのは基板を接地した場合である。基板を電氣的に絶縁した場合には基板へのイオン衝撃が減少し、成膜速度が大きくなる。実際に本装置で得られた成膜速度の最大値は、6nm/secであった。

基板を接地した場合には、局部的ではあるが著しく基板が加熱される。直径1mmの純銅線を基板にしてバイアス電流を65mAまで上昇させたところ、純銅線は約15mmにわたり溶融した。溶融箇所は円錐形の上部付近（円筒形部に近い方）であり、円錐形の上部付近が最も電子およびイオンの衝撃が著しい。

ここで、円筒・円錐形陰極でバイアス電流が大きい理由について、イオンの駆動速度の観点から考察する。

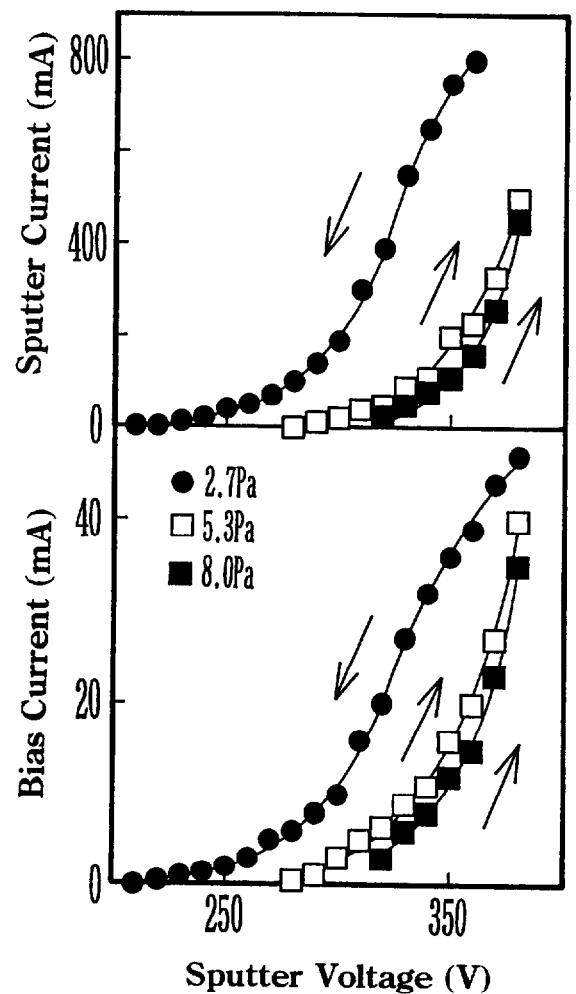


図6-13 円筒・円錐形陰極を用いた場合のバイアス電流

単純化するため磁場の影響および拡散流を無視する。シース領域を除いたプラズマ空間で、円筒・円錐形陰極の中心軸方向に向かう正イオンの単位時間、単位面積当たりの個数は、 n をイオンの密度、 μ をイオンの移動度とすると、

$$N = -n\mu E \quad \dots\dots\dots (6-3)$$

で示される。ここで、電界 E は、中心軸から半径方向に向かい、かつ一様と仮定する。プラズマ内で中心軸から r だけ離れた位置に厚さ Δr の同軸円筒を想定し、この同軸円筒内に流入および流出する正イオンの数の差を考える。定常状態ではこの差が一定であるとする。次の微分方程式が導かれる⁸⁾。

$$dn(r)/dr + n(r)/r = 0 \quad \dots\dots\dots (6-4)$$

上式を解くと、

$$n = C/r, \quad C: \text{積分定数} \quad \dots\dots\dots (6-5)$$

であることから、正イオンの密度は r に反比例することがわかる。したがって、電界 E が存在すると中心軸に近いほどイオンの密度が大きく、中心軸上に置かれた細線は多数のイオンで衝撃されることがわかる。実際に大きなバイアス電流が測定されたこと、および中心軸付近でも発光が著しかったことから、シース領域を除いたプラズマ内部での電位勾配が、単純な円筒形陰極の場合よりも大きいことが示唆される。

試作装置を分解して陰極内部を観察した。陰極表面が著しくスパッタされていたのは円錐形部分の上部から円筒部にかけてであり、円錐形陰極の中央部からホローカソード放電用小穴の内部にかけてスパッタされていなかった。同軸円筒逆マグネトロンスパッタ装置では、PSCモードとNSCモードの二つの放電様式があり、円筒形陰極の内径が著しく小さい場合にはNSCモードになる傾向がある。円錐形陰極の中央部からホローカソード放電用小穴内部にかけてスパッタされないのは、円筒・円錐形陰極の内部空間に形成されるプラズマが均一でなく、ホローカソード放電用小穴付近ではNSCモードに近ずき、チタン原子のスパッタが効率的に起こらないのかも知れない。この点を明らかにするためにはラングミュアープローブを用いてプラズマ電位を測定する必要があるが本実験では実施しなかった。

6. 7. 2 被膜の観察

電氣的に絶縁した場合の被覆純銅線は、一部分剝離していた。剝離した被膜細片の湾曲する様子から、被膜が引張りの内部応力を持つことがわかった。密

着していた上下2カ所の被膜のSEM像を図6-14に示す。これらの被膜は柱状晶構造を示した。3.3.3で述べたように円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置によるチタン被膜は、イオン衝撃が著しい場合には柱状晶構造が発達しない。したがって柱状晶構造になっていたことは、イオン衝撃が不足した状態で成膜されたと解釈される。これらのことから図6-14の被膜の構造は、ThorntonモデルにおけるZone Iに属すると考えられる。

純銅線を $10\text{k}\Omega$ あるいは $5\text{k}\Omega$ の抵抗を介して接地した場合ではいずれの被膜も剥離しなかった。バイアス電流は、 $10\text{k}\Omega$ の抵抗では 22mA 、 $5\text{k}\Omega$ の抵抗では 25mA であった。これから抵抗両端の電圧降下は 220V 、 125V と計算されるので、純銅線の電位は放電電圧(310V)よりそれぞれ 90V 、 185V 低いと推定される。 $10\text{k}\Omega$ の抵抗を使用して被覆した純銅線（電氣的に絶縁した際剥離した場所と同一位置）のSEM像を図6-15に示す。被膜の内部にはわずかに柱状晶構造が認められ被膜表面は著しく平坦である。このことから図6-15の被膜の構造は、ThorntonモデルにおけるZone Tに属すると考えられる。

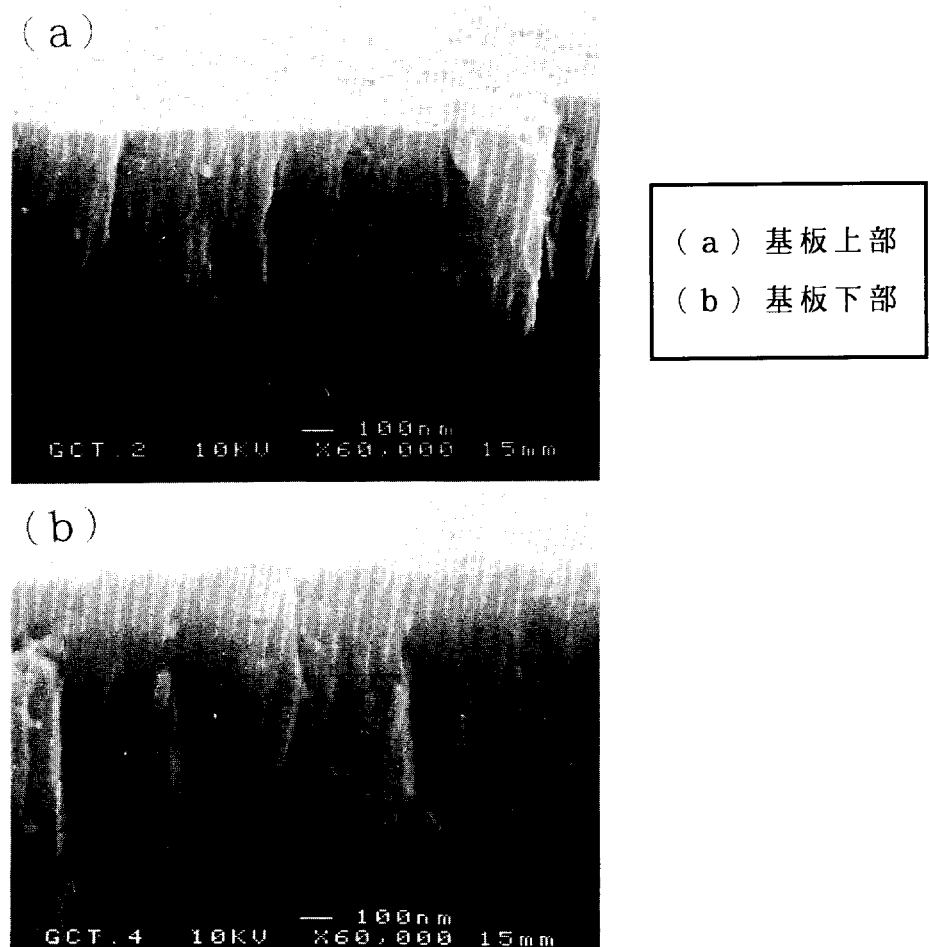


図6-14 電氣的に絶縁した純銅線に成膜したチタン被膜の破面

次に $5\text{k}\Omega$ の抵抗を使用した場合の被覆純銅線について述べる．図6-16(a)は，円筒形陰極部付近の被膜であり，柱状晶構造は認められず，被膜表面は平坦である．これに対し，円錐形陰極部の上部付近の被膜は，図6-16(b)に示すように被膜破面に延性破壊に特有な大きさ約 200nm の微小なディンプルが見られる．基板温度を測定していないので断定できないが，イオン衝撃による基板温度の上昇を考慮すると，これらの被膜は，ThorntonモデルのZone IIあるいはZone IIIに属する可能性がある．3.3.3に述べたチタン被覆は， -200V のバイアス電圧で成膜した場合に破面にディンプルが認められた．したがって図6-16(b)の被膜は，著しくイオンの衝撃を受けつつ堆積したために延性が増大したものと推定される．また，被膜と基板との界面が明確でないことから，被膜は基板に強く密着していることが期待される．直径 10mm の鋼棒に巻き付けた被覆純銅線を図6-17に示す．(a),(b)はそれぞれ図6-15，図6-16(b)の被膜観察箇所と一致している．割れや剥離の様子は(a),(b)で著しく異なり，(b)では引張り変形側の被膜の割れは観察されない．これらの結果から，基板を適当な値の抵抗を介して接地すれば，破断伸びが大きく，しかも，密着性の良い被膜が得られることがわかった．

接地して成膜した場合の被覆純銅線はわずかに曲げると剥離した．過大なイオン衝撃を受けつつ被膜が堆積したために，被膜に大きな圧縮応力が残留し密着性が低下したと推測される．この点を確認するため，接地して成膜した被覆純銅線を $\text{PH}=0.9$ の塩酸水溶液中に 7.2ks 間浸漬して剥離させ，剥離後の変形の様子をSEM観察した．被膜の剥離片は図6-18に示すように変形していた．純銅線の断面形状よりもさらに小さな曲率で変形していることから，圧縮残留応力の存在が示唆される．また，被覆純銅線にカーボン両面テープを付着させて被膜を剥離させ，テープに付着した被膜片および被膜が剥離した純銅線の表面をSEM観察した．図6-19(a)に，基板に付着していた側のチタン被膜の二次電子像を，(b)に純銅線表面の二次電子像を示す．(a),(b)とも

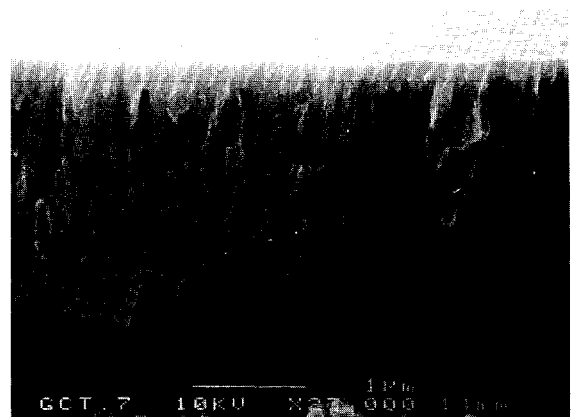


図6-15 $10\text{k}\Omega$ の抵抗を介して接地した基板に成膜されたチタン被膜

微小なくぼみが見られるが、くぼみの大きさは異なる。(b)に見られる $1\mu\text{m}$ 以上の大きさのくぼみは、局所的なアーク放電によって生じたと判断されるが、(a)に見られる微細なくぼみの発生原因は不明である。成膜初期に形成される島状構造から連続膜に移行する際に導入されたボイドか、あるいは、イオン衝撃によって高温に加熱されたために形成されたカーケンダールボイドのいずれかであろう。被膜界面での拡散状況を検討するために(a)および(b)のX線分析を行った。(a)のチタン被膜では銅が、(b)の純銅線表面ではチタンが図6-20に示すように検出された。このことから図6-19(a)に見られるくぼみが、被膜界面での拡散によって形成されたカーケンダールボイドである可能性も否定できない。いずれにしてもこのようなくぼみが成膜時に形成されたとすれば、

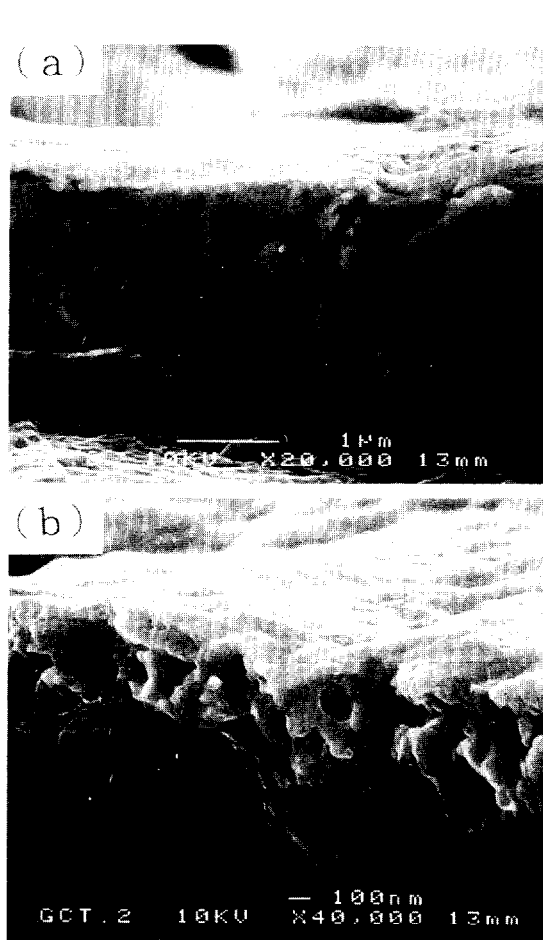


図6-16 チタン被膜の破面

(5 k Ω の抵抗を使用)

(a) 円筒形陰極部の被膜

(b) 円錐形陰極部の上部の被膜

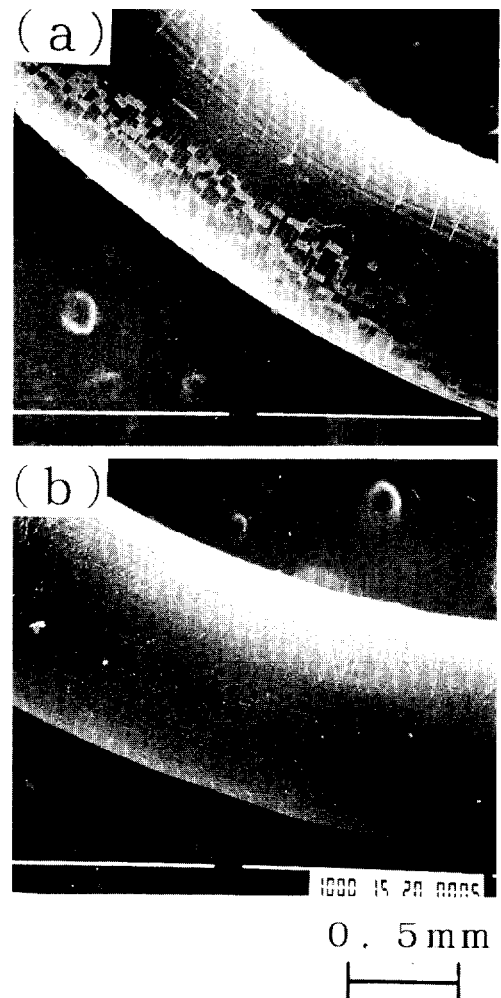


図6-17 曲げ試験での剥離

(a) 図6-16の(a)に対応

(b) 図6-16の(b)に対応

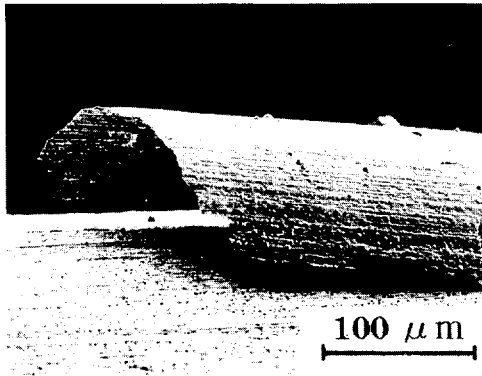


図 6 - 1 8 酸腐食時の剥離

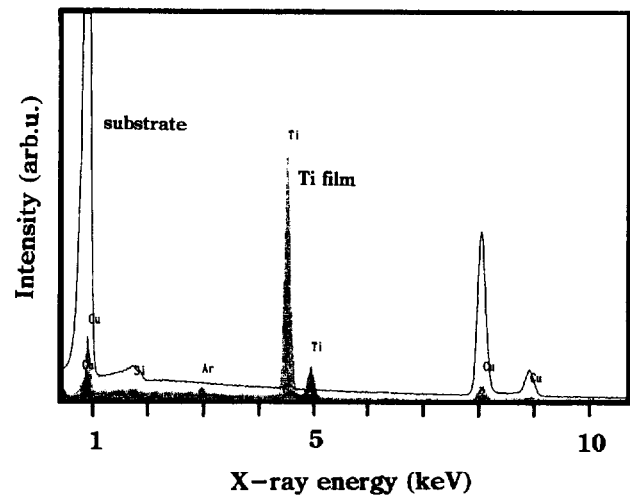


図 6 - 2 0 被膜界面における X 線分析

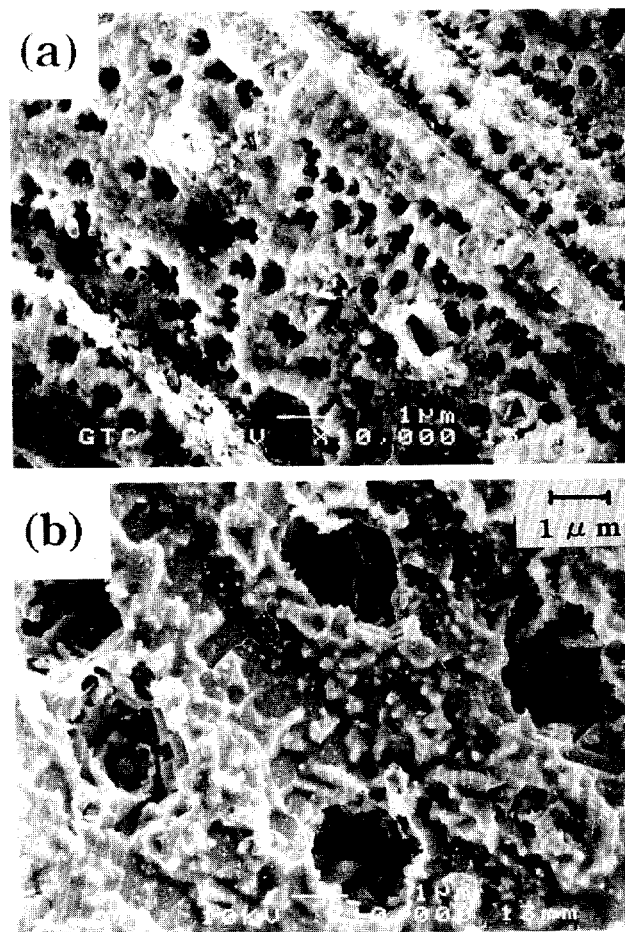


図 6 - 1 9 剥離した被膜界面の SEM 写真

- (a) 基板に付着していた側のチタン被膜の二次電子像
- (b) 被膜剥離後の銅線表面の二次電子像

被膜の密着性は著しく低下する。したがって、接地して成膜した被覆純銅線で観察された密着性の低下は、被膜内の圧縮残留応力、被膜界面のボイドおよび被膜界面における化合物層の形成などに起因すると考えられる。

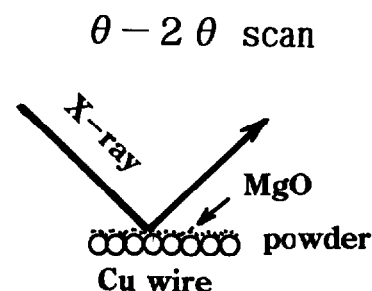


図 6 - 2 1 被覆銅線での X 線回折測定の方法

6. 7. 3 被膜の結晶配向性

抵抗を介して接地することによって純銅線の電位を変化させると前述したように内部構造の変化が観察された。この内部構造の変化に伴い被膜の配向性も変化すると考えられる。そこで、純銅線の電位のみ変化させた 5 種類のチタン被膜を成膜し X 線回折測定を行った。成膜条件は、放電電圧；310V，放電電流；500mA，成膜時間；3.6ks，アルゴンガス圧；2.1Paとした。X 線回折測定は通常の $\theta - 2\theta$ スキャンとした。また、図 6 - 2 1 に示すように角度検定用に金属マグネシウムの燃焼煙を純銅線表面に付着させて測定した。得られた X 線回折図形を図 6 - 2 2 に示す。電氣的に絶縁した場合の被覆純銅線では α チタンの 010 回折線のみが観察され、10k Ω の抵抗を使用した場合の被覆純銅線では、011 回折線が強く観察された。一方、接地した場合の被覆純銅線ではチタン被膜の回折線はまったく観察されなかった。このような結晶配向性の

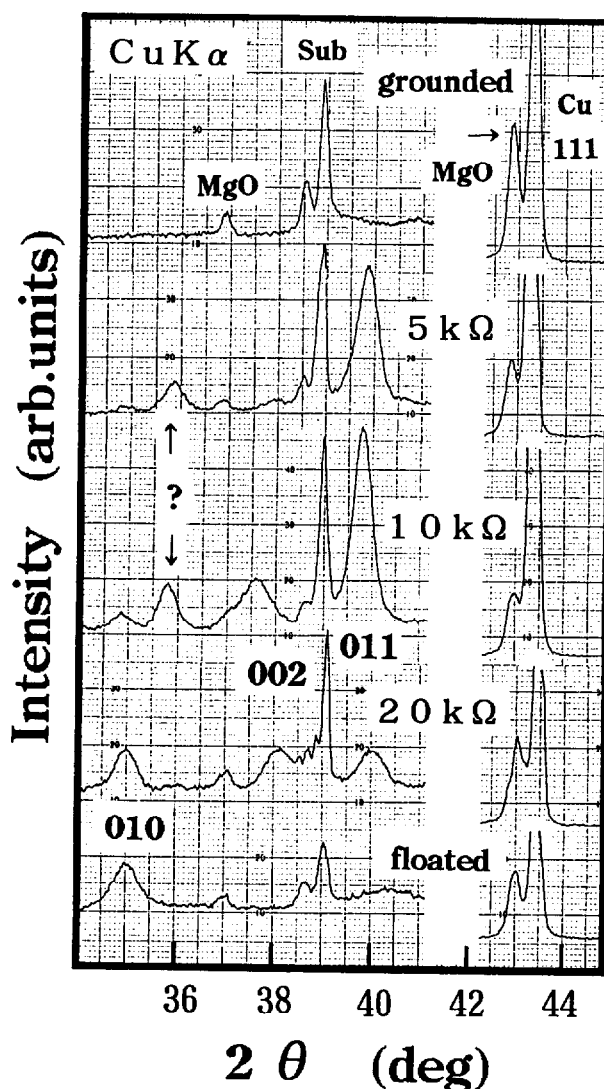


図 6 - 2 2 基板電位の変化に伴う X 線回折図形の変化

変化は、前述の被膜の内部構造変化と対応していると考えられる。JCPDカードによると011回折線が最強線であることから、10k Ω 以下の抵抗を使用した場合にはイオン衝撃によって純銅線の温度が上昇し、被膜の再結晶化によってバルク結晶に近づいたものと思われる。

5k Ω および10k Ω の抵抗を用いた場合の被覆純銅線では、36度付近に α チタンからの回折線と同定できない回折線が観察された（図6-22に？で示した回折線）。被膜界面に形成された化合物と考え、JCPDカードから該当するものを探したところ、 Ti_3Cu_4 の015回折線とほぼ一致することがわかった。一方、接地した場合の被覆純銅線では、純銅線および酸化マグネシウム以外の回折線がまったく測定されないことから、 α チタンおよび被膜界面に形成された化合物のいずれもアモルファスに近い微結晶であると推測される。

6.7.4 基板温度の推定と内部応力

基板温度を直接測定することは困難なので、ステンレス製シース熱電対（CA、直径3mm）を先端部分（35mm）だけ残して絶縁管で覆って基板として用いた。この際、シース熱電対は装置本体と絶縁した。その結果、放電開始後0.6ks程度で最高温度に達し、最高到達温度は放電電流400mAの条件の時およそ600Kであることがわかった。

一般的なマグネトロンスパッタ法では基板への電子衝撃は少ないが、本実験では、電子の運動を拘束する効果が少ないことから、基板への電子衝撃が増大している。基板電位を接地電位に近づけると、さらにイオン衝撃が加わるので基板温度が上昇する。また、正マグネatron方式よりも、逆マグネatron方式の方がスパッタ粒子当たりの加熱割合の大きいことが指摘されている⁹⁾。したがって基板温度は、リング状の陽極によって形成される仮想的な陽極が、いかに効率的に電子を捕捉するかによっても影響されると思われる。

Thorntonの膜構造モデルによると、 $T_s/T_m < 0.3$ （絶対温度で表示した基板温度 T_s と被膜材料の融点 T_m の比）の領域がZone Iで示される。基板温度を600Kと仮定すると、チタン被膜では $T_s/T_m = 0.3$ である（チタンの融点は1948K）。したがって、成膜条件によっては、Zone Tの領域に入ることが十分考えられる。また、基板を絶縁せず電気抵抗を介して接地した場合には、強いイオン衝撃を受け、Zone IIあるいはZone IIIの領域に入ると考えられる。

純銅線を電氣的に絶縁した場合の被膜は部分的に剝離するにもかかわらず、

電気抵抗を使用して接地した場合の被膜は剥離しない。この現象を熱応力で説明できるかどうか検討するため被膜の熱応力を概算した。純銅線とチタン被膜の線膨張率を、 $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (\alpha_s)$ 、 $8.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (\alpha_r)$ 、温度差 ΔT を 300 K 、チタン被膜のヤング率 E_r を、 $1.06 \times 10^5 \text{ MPa}$ とそれぞれ仮定し、熱応力 σ_{th} を、 $\sigma_{th} = E_r (\alpha_r - \alpha_s) \Delta T$ から求めると、およそ 300 MPa の圧縮応力と算出される。したがって、引張りの内部応力を持つ Zone I 構造の場合は、熱応力によって内部応力が緩和されることがわかる。それにもかかわらず、純銅線を電氣的に絶縁した場合に成膜される被膜は、一部分自然剥離するほど大きな引張りの内部応力を持っている。一方、 $10 \text{ k}\Omega$ あるいは $5 \text{ k}\Omega$ の電気抵抗を使用して純銅線を接地した場合には、前述のように被膜の内部構造変化を起こす。この内部構造変化に伴う内部応力の減少と、密着性の向上につながるイオン衝撃効果によって剥離しないものと推測される。

6. 7. 5 膜厚分布に及ぼす陰極形状の影響

スパッタ粒子が無衝突で基板に到達すると仮定すると、円筒形陰極では磁場が不均一なので、図 6-23 に示すように軸方向で不均一な膜厚分布となる。高アルゴンガス圧力下で成膜すれば、スパッタ粒子は拡散によって進行し基板に付着するので、一様な膜厚分布に近づくと考えられるが、円筒形陰極の両端部では、空間に存在するスパッタ粒子の密度が小さいので成膜速度は遅い。円筒・円錐形陰極では、円錐部で陰極表面と基板間との距離が短くなること、および、スパッタ粒子がホローカソード放電部から拡散しにくいことなどの理由から、円錐部では成膜速度の低下を抑制できると思われる。円筒形陰極で陽極が設置される側では、このような効果を期待できないのでスパッタ粒子が基板に付着しないように防着板を用いるなど、膜厚分布を改善する工夫が必要であろう。

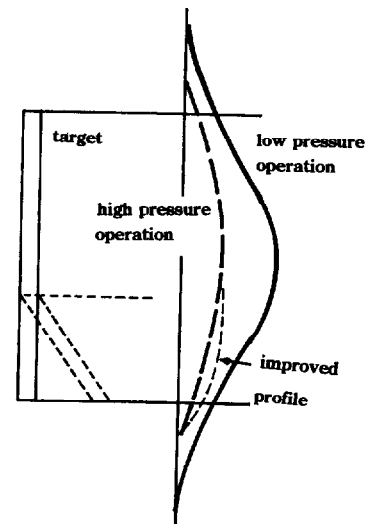


図 6-23 膜厚分布の概要

6. 8 陰極形状の総合的検討

ここでは、第2章で述べた円筒形陰極の場合も含めて3種類の陰極形状について、それぞれの特徴および利点についてまとめる。以下では、円筒形陰極をタイプⅠ、円錐形陰極をタイプⅡ、円筒・円錐形陰極をタイプⅢと表記する。

タイプⅠは、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の基本構造である。放電特性は低電圧・大電流型であり、成膜に際して円筒形陰極の半径方向及び軸方向の対称性に優れる。直径0.5mmの鉄線を接地して基板とした場合には放電電流の2~3%程度のバイアス電流しか流れなかったことから、基板へのイオン衝撃効果は他のタイプより小さいと言える。タイプⅡは、電界と磁界が直交せず、放電電流を大きくするためには放電電圧をタイプⅠより高くする必要がある。バイアス電流は著しく大きく、鉄線基板では放電電流の10%に達した。しかし、ホローカソード放電を有効に利用するために水素ガスを混入する必要がある実用性に問題がある。一般のスパッタ装置でグロー放電とホローカソード放電を併用した例はないが、ホローカソード放電を有効に利用する技術的改善が必要である。タイプⅢは、タイプⅠとタイプⅡを結合した形状である。タイプⅡの欠点を克服でき、しかも、基板へのイオン衝撃効果が大きい。成膜に際して軸方向の対称性に難点があるが、細線を成膜中に移動して連続的な成膜を行う場合には問題とならない。陰極の小穴部から円筒の方向へ細線を移動させながら成膜することを想定すると、まず小穴部付近で強い電子およびイオンの衝撃を受けて基板の表面がクリーニングされ、続いて円筒陰極部に移動しながら成膜される。したがって、繊維強化金属材料用細線への被覆工程ではタイプⅢが最適な構造であると考えられる。

陰極形状の変更に伴って陽極も異なってくるので、以下に陽極の影響について述べる。タイプⅠではリング状の陽極2個を用いたのに対し、タイプⅡおよびタイプⅢでは1個である。物理的に2個設置できないためであるが、本実験から1個で十分機能することがわかった。このことから、陰極表面に形成されるシース領域付近を除いたプラズマ空間に仮想的な陽極を設定し得ることがわかる。陽極の機能は、イオン化に寄与しない低エネルギー電子を効率的に捕集することであるが、プラズマ空間に存在する電子は、プラズマ振動および熱拡散によって拡散するので、電子の捕集効率は実際の陽極形状には強く影響されないと考えられる。

6. 9 密着性の半定量的測定法の検討

6. 7. 2 で，電気抵抗を介して基板を接地すると被膜の密着性が向上することを指摘したが，被膜の剝離状況から定性的に密着性を判断したにすぎない。しかし，曲げ試験による被膜の剝離状況観察は容易であるので，曲げ試験から密着性の定量的な測定ができれば便利であろう。そこで，本節では曲げ試験による被膜の密着性の測定法について検討する。

被膜が剝離するのは被膜が割れてからであるから，被膜の割れと被膜の剝離状況には密接な関係がある。そこで以下に述べるように，被覆純銅線を曲げた際の被膜の割れと割れとの間の軸方向距離（以下では，割れの間隔と表すことにする）を測定しワイブル分布を用いて破壊のモードについて検討した¹⁰⁾。

ワイブル分布は破壊現象の統計処理に広く用いられている。割れの間隔 L がワイブル分布に従うと仮定すると， L に対する累積確率 Ψ は，

$$\Psi(L) = 1 - \exp \{ - (L/a)^b \} \quad \cdots \cdots \cdots (6-6)$$

で表される。ここで， a は尺度パラメータ， b は形状パラメータである。上式を変形して二度対数をとると，

$$\ln \ln \{ 1/P(L) \} = b \{ \ln(L) - \ln(a) \} \cdots (6-7)$$

ただし， $P(L) = 1 - \Psi(L)$ ，すなわち非破壊率である。

$\ln \ln \{ 1/P(L) \}$ と $\ln(L)$ に直線関係が成立すれば，ワイブル分布に従うことがわかる。

チタン被覆純銅線 3 本を用意して直径 15mm，10mm，5mm の鋼棒に巻付けた（以下では，それぞれを試験片 A，B，C と表す）。試験片の成膜には図 6-11 に示した装置を使用し，成膜条件は，放電電圧；310V，放電電流；500mA，成膜時間；1.2ks，アルゴンガス圧；2.1Pa，基板接地用抵抗；10k Ω とした。SEM 観察すると，試験片 A および B は剝離していなかったのに対し，試験片 C はわずかに剝離していた。SEM 写真を用いて試験片 A，B および C の割れの間隔を 400 カ所以上測定した（ここでは近似的に被膜片の長さを測定した）。

割れの間隔の測定データを図 6-24 にプロットした。試験片 A，B および C のデータともほぼ直線とみられることから，割れの間隔 L はワイブル分布に従い，破壊のモードは単一であることがわかる。試験片 C の直線から得られる尺度パラメータ a および形状パラメータ b は，それぞれ $a = 11.7 \mu\text{m}$ ，形状パラメータ $b = 2.2$ である。ワイブル分布モデルは，ある統計的な現象がそれに

影響するいろいろの要素のなかの最小値で決まる場合に適用されることから、この場合は、被膜内の欠陥を起点として被膜が割れると解釈できる。試験片Aで実際に測定された割れの間隔は、最大 $29.3\mu\text{m}$ 、最小 $4.9\mu\text{m}$ であった。測定された割れの間隔がこのように広い範囲にわたることは、被膜に働く応力状態を考慮すると、被覆線をわずかに引張り変形させた際に割れが生じた被膜が、さらに細かく分割される時点ではほぼ同時に近接した2カ所で割れる場合があることを示唆する。図6-24のAとBは、 $\ln(L)$ 軸に沿ってほぼ平行に移動している。しかし、Cは、Bと傾きはやや異なるが、ほぼ重なっている。これは、試験片Cの被膜は剥離しており、これ以上被膜が割れて分割されないことを意味している。したがって、図6-24のCの直線から、被膜が割れて剥離する際の最大の割れの間隔 L_{max} が、おおよそ推定できる。また、割れの間隔 L_{max} を与える被膜細片が、ワイブル分布モデルから、被膜内に存在する欠陥に最も影響を受けていない被膜細片であるといえる。

一方、被覆線を引張り変形させたとき、被膜が割れるのは、被膜内部の引張り応力 σ のためであり、剥離するのは、被膜と基板の界面に作用するせん断応

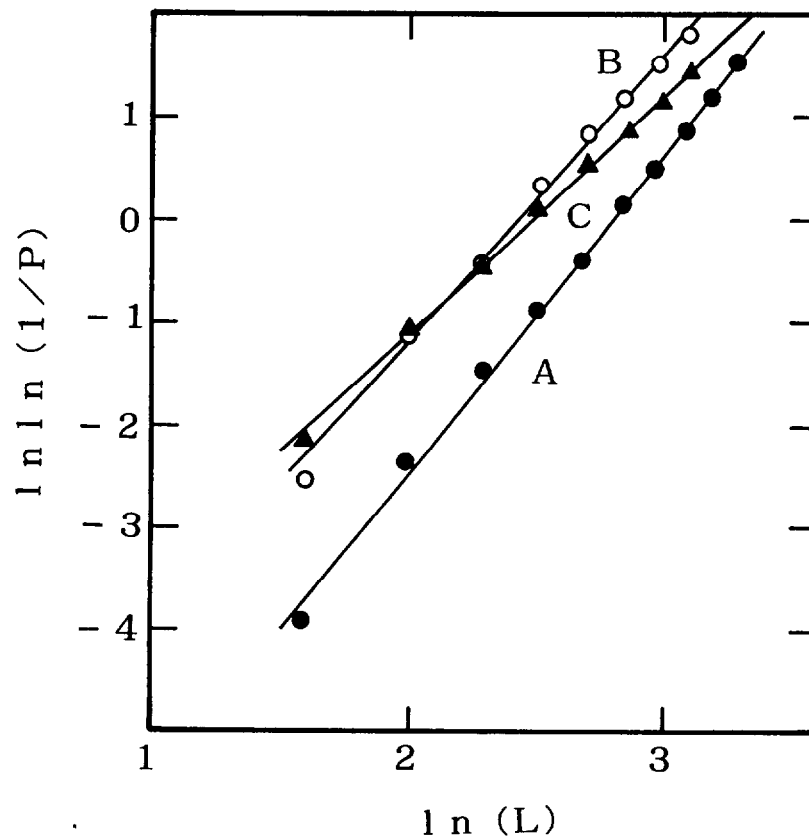


図6 24 割れの間隔を用いたワイブルプロット

力 τ に起因すると考えられる．引張り応力は基板と被膜の変形量の違いに起因するので，基板上に密着している長さ L の被膜細片の中央部で最大値を持つと推定される．そこで，図6-25に示すように引張り応力 σ の分布を三角形からわずかにずれた x に関する二次式で近似できると仮定する（ x は被膜細片の一端からの位置を示す）．このとき，せん断応力 $\tau(x)$ は，被膜に働く力の平衡関係から，

$$d\sigma(x)/dx = -\tau(x)b/A_f \quad \cdots \cdots \cdots (6-8)$$

を満たす必要があるので， x に関する一次式で表される．ここで， b は被膜の幅， A_f は被膜の断面積を示す．長さ L の被膜の両端からの対称性を考慮すると，引張り応力 σ の分布が二次式の場合，せん断応力 τ は図6-25中に示すように被膜細片全長にわたり直線的な分布であることがわかる．曲げ試験あるいは引張り試験において，被膜が最も細かく割れるまで変形させた場合には，被膜の割れの間隔 L が小さいので，上述のように応力分布を近似しても良いと思われる．一方，割れの間隔 L_{max} を維持している被膜細片は，さらに変形させれば，割れるか剥離するかのいずれかである．したがって，引張り応力 σ の最大値は被膜の引張り強度 σ_f にはほぼ等しいと考えられる．また，基板と被膜の界面に作用するせん断応力 τ のために被膜に引張り応力が発生するのであるから，せん断応力 τ を合計したものが被膜に働く引張り力である．したがって，割れの間隔 L_{max} の被膜細片の端部に働くせん断応力 τ_{max} は，被膜の厚さを t とすれば近似的に，

$$\tau_{max} = 4\sigma_f t / L_{max} \quad \cdots \cdots \cdots (6-9)$$

で示される．この割れの間隔 L_{max} を持つ被膜細片が既に剥離しているかは明らかでない．しかし，他の一部の被膜は既に剥離しているので，この τ_{max} をせん断付着強度と考えることができよう．

以上の考察から，被膜厚さ t および被膜の引張り強度 σ_f が既知ならば，被膜が剥離するまで変形させて割れの間隔の最大値 L_{max} を推定し，（6-9）式より τ_{max} を求めれば，せん断付着強度が求まることがわかる．純チタン膜の引張り強度を $\sigma_f = 400\text{MPa}$ と仮定し，SEM写真から膜厚 $t = 2\mu\text{m}$ を求め，さらに，図6-24のCから求められた $L_{max} = 27\mu\text{m}$ を用いれば， τ_{max} が120Mpaと計算される．被膜に作用する応力分布の解析に厳密性を欠くので，定量的な測定法とはいえないが，被膜の密着性が良く，被膜が細かく割れる場合には付着強度の半定量的な評価法として使用できると思われる．一方，被膜の密

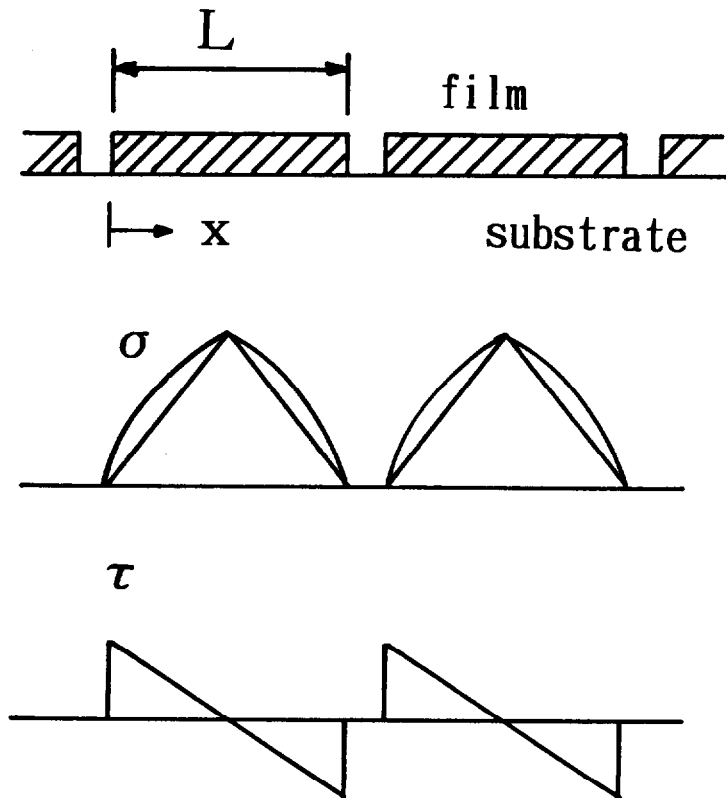


図6 25 二次式で表される引張り応力分布
を仮定した場合のせん断応力分布

着性が不良の場合には，わずかに被覆線を変形させただけで大きな被膜片が剥離して基板から脱落するので本法は適用できない．すなわち，被膜が割れても基板に密着しているような応力状態がある程度の範囲で存在する必要がある．この点をさらに検証する目的で被膜の引掻き試験を行った．引掻き試験機には自作した一定荷重で引掻く構造のものを使用した．基板には銅板を用い，前述の曲げ試験と同様な条件で成膜した．曲げ試験と異なる方向のせん断応力が被膜に作用しているにもかかわらず，被膜が割れても基板に密着している状態が，図6 26に示した例では0.3Nから0.9Nの荷重の範囲で存在することがわかる．

上述した半定量的な評価法は，被覆線の曲げ試験あるいは引張り試験のいずれの方法でも原理的には可能である．いずれの試験方法がより適切か検討するため，直径0.5mmの金線に被覆して引張り試験を行った．厚く被覆するため成膜時間を3.6ksとした以外は，チタン被覆純銅線の曲げ試験の場合と同一成膜条件とした．別途SEM写真から求めた被膜の厚さは約 $6\mu\text{m}$ であった．引張り試験機の最大荷重を98Nに設定しチタン被覆金線の荷重－伸び関係を計測した

ところ、被覆金線は約10%の歪みで局部収縮を起こして破断した。破断部付近のSEM写真を図6-27に示す。被膜の割れは観察されるが、ほとんど剥離していないので(6-9)式を適用することはできない。被覆金線が局部収縮を起こさずに数十%以上の歪みまで均一に変形できれば被膜が剥離すると思われるが、実際にこのような大きい変形を生じさせることはできなかった。これに対し、被覆線の曲げ試験では、局部収縮を起こさずに大きな変形を与えることができるので、(6-9)式を適用するには引張り試験よりも曲げ試験の方が有利であることがわかった。

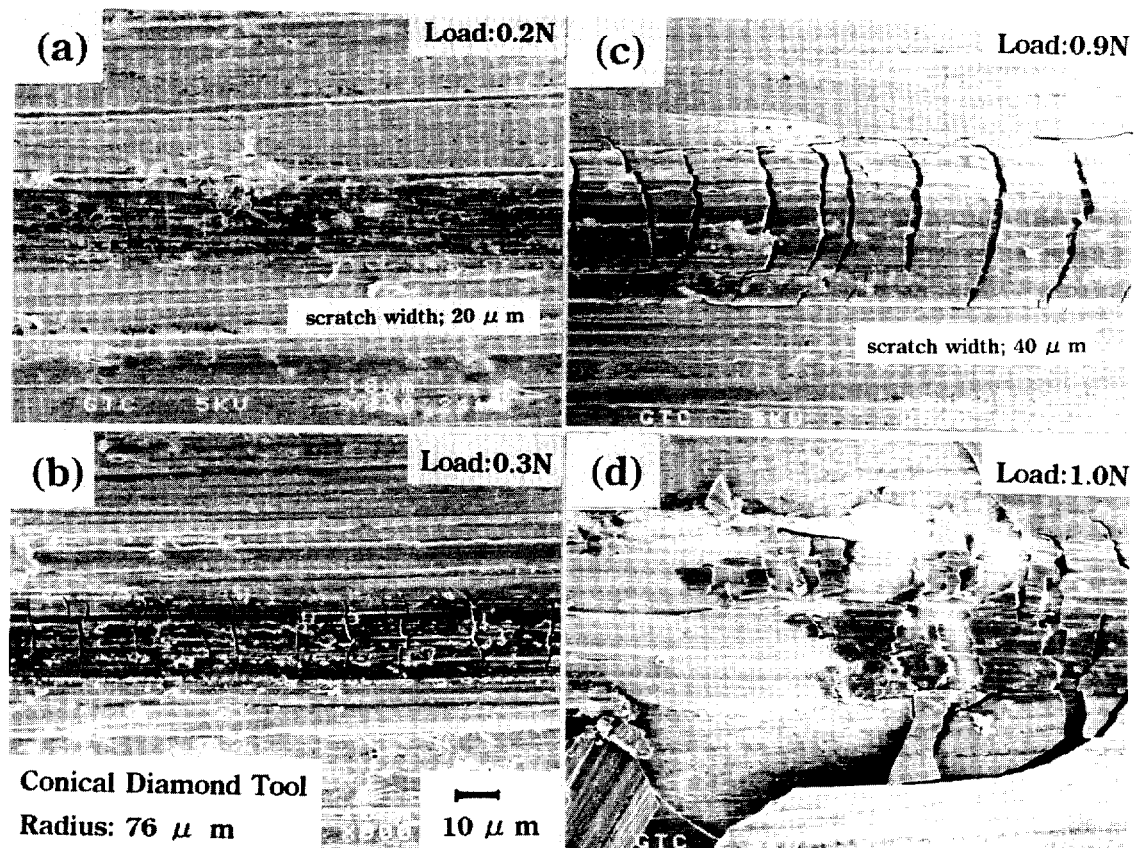


図6-26 引掻き試験（一定荷重）における被膜の割れ

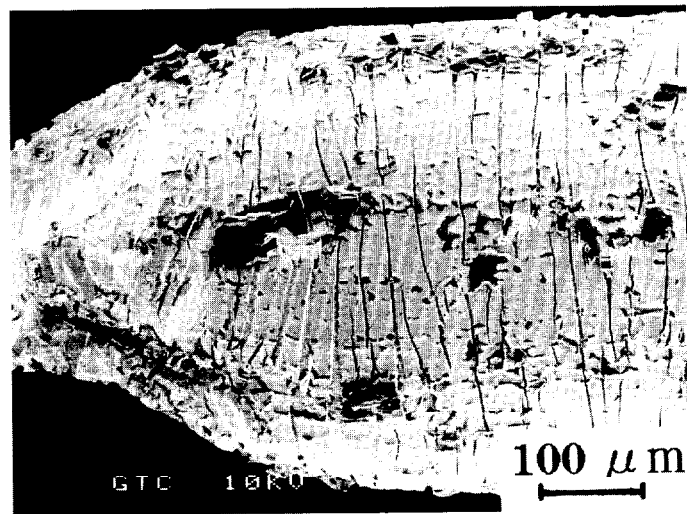


図6-27 引張り破断させたチタン被覆金線

6.10 結 言

円錐形陰極および円筒・円錐形陰極を使用した装置をそれぞれ製作して、イオン衝撃効果を、形成される被膜の内部構造および密着性の観点から調べた。主な結果を以下に述べる。

- (1) 陰極形状を円筒形から円錐形に変更すると、著しく大きなバイアス電流が得られ、単位面積当たりでは陰極表面よりも多数のイオンが基板表面を衝撃することになり、大きなイオン衝撃効果が得られることが実証された。
- (2) 円錐形陰極および円筒・円錐形陰極は、円筒形陰極の発展形であり、1個の陽極を使用すれば良いことから、装置の構造を簡略化できる利点があることが分かった。また、円錐形陰極と円筒・円錐形陰極を比較することで、放電の安定性および成膜速度の点で、円筒・円錐形陰極が優れていることを明らかにした。
- (3) 円筒・円錐形陰極では大きなイオン衝撃効果が得られるために、延性に富み、しかも密着性の良い被膜を形成できることを明らかにした。
- (4) 円筒・円錐形陰極では、基板を衝撃するイオン数を増加させて、イオン衝撃効果を増大させるために、基板表面における再スパッタを抑制しながらイオン衝撃効果を利用できることが示唆された。
- (5) 導電性基板の場合、円筒・円錐形陰極ではイオン衝撃による基板加熱効

果を，適当な電気抵抗を用いて基板を接地することで調整できることから，被膜の構造を広い範囲で利用できることを明らかにした．

- (6) 被覆線を曲げると被膜に割れが発生するが，隣接した二つの割れの間の間隔がワイブル分布に従うこと，さらにワイブルプロットから求めた被膜の最大の割れ間隔から被膜の密着性を半定量的に評価できることを明らかにした．またこのことを利用して， $10\text{ k}\Omega$ の抵抗で接地した円筒・円錐形陰極の装置で成膜したチタン被膜では， 120 MPa のせん断付着強度を持つことを明らかにした．

第6章 参考文献

- 1) S.Kaldec, J.Musil, W.D.Munz, G.Hakanson and J.E.Sundgren :
Surface and Coatings Technology, **39/40**(1989)487-497.
- 2) B.Window and N.Savvides : J.Vac.Sci.Technol.,A **4**(1986)196-202.
- 3) B.Window and N.Savvides : J.Vac.Sci.Technol.,A **4**(1986)453-456.
- 4) W.D.Sproul, P.J.Rudnic, M.K.Graham and S.L.Rohde : Surface
and coatings Technology, **43/44**(1990)270-278.
- 5) T.Jung and A.Westphal : Surface and coatings Technology,
59(1993)171-176.
- 6) H.Kawasaki, T.Nakasima and H.Fujiyama, Materials Science
and Engineering, A **140**(1991)682-686.
- 7) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：放電ハンドブック改訂新版
(1974) p111.
- 8) 八田吉典著：気体放電（1968,近代化学社）p45.
- 9) J.A.Thornton : Thin Solid Films, **54**(1978)23-31.
- 10) 西田俊彦，安田栄一著：セラミックスの力学的特性評価（昭和61年，
日刊工業新聞社）p43.

第7章 斜影効果を利用したポーラスなチタン薄膜の形成

7.1 緒言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、円筒形陰極を使用するのでスパッタ粒子が基板に対し斜めに入射する割合が大きい。そのため成膜時に斜影効果が強く表れ、隙間や空孔の多い構造の薄膜となりやすい¹⁾。斜影効果を抑制するための対策としては基板へのイオン衝撃効果が有効であり、第3章では破断面に明瞭なディンプルが観察されるほど緻密なチタン薄膜が得られることを明らかにした。

一方、酸化チタンはn型半導体であり、酸素センサおよび湿度センサ²⁾あるいは光触媒³⁾などに用いられる。センサー用薄膜では表面の凹凸を利用して薄膜の表面積を増大させる場合があり、このような目的では積極的に斜影効果を利用することが考えられる。すなわち、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置における斜影効果を最大限利用してチタン薄膜を成膜し、その後、酸化処理を施すことによって表面積を増大させた酸化チタン薄膜を得るという方法が可能であろう。

そこで本章では、円筒形陰極を使用した場合の射影効果の強調法について考察し、具体的に射影効果の影響が強く表れたポーラスなチタン薄膜の形成を試み、さらに、このポーラスなチタン薄膜を酸化処理して得られる酸化チタン薄膜の内部構造について調べる。

7.2 射影効果の強調法

射影効果は、スパッタ粒子が多方向から基板に到達すると、結晶粒間にある隙間には到達しにくいために発生する。この射影効果を強調するためには、基板上でのスパッタ粒子の拡散を抑制する必要がある。そこで、成長しつつある結晶面にガス原子を吸着させることが考えられる。そこで本実験では、油回転ポンプのみで排気し、残留不純物ガスを成長しつつある結晶表面へ吸着させてスパッタ粒子の拡散を抑制することにする。最終的に酸化チタン薄膜を得ようとする場合、スパッタチタン膜内部への酸素ガスの混入は問題ではなく、成膜

後の酸化処理に利用できるかも知れない。

また、スパッタ粒子をより多方向から基板に到達させるために、高アルゴンガス圧下で成膜することが必要である。平板状陰極を使用した場合、高アルゴンガス圧下ではスパッタ粒子の平均自由行程が短く、スパッタ粒子がエネルギーを失ってガス化した後に基板に到達するので成膜速度が著しく低下する。ところが、円筒形陰極ではスパッタ粒子が拡散して基板に付着するので平板状陰極の場合とは異なる。そこで、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を用いた場合のスパッタ粒子の拡散の状況について以下に考察する。

定常状態における拡散方程式は、1次元の円柱座標では、

$$D \{ d^2 C / dr^2 + 1/r \cdot dC / dr \} = 0 \quad \cdots \cdots (7-1)$$

と表される。ここで、Cはスパッタ粒子の濃度、Dは拡散係数である。図7-1に示すように半径 r_0 の棒が円筒陰極の軸上に配置され、この軸から半径 r_1 の位置でスパッタ粒子がガス化すると仮定する。境界条件を $r=r_1$ のとき $C=C_0$ 、 $r=r_0$ のとき $C=0$ とおいて拡散方程式を解くと、

$$C = C_0 \{ 1 - \ln(r/r_1) / \ln(r_0/r_1) \} \quad \cdots \cdots (7-2)$$

が得られる。

半径 r_0 の棒に単位面積・単位時間あたり拡散によって付着する粒子数Jは、 $J = D \{ dC / dr \}$ を用い、 $r=r_0$ のときの値を計算すれば求められる。実際に計算すると、拡散によって付着する粒子数Jは、

$$J = -K / \{ r_0 \cdot \ln(r_0/r_1) \}, \quad K = D C_0 \quad \cdots \cdots (7-3)$$

と表されることがわかる。 $r_0 \cdot \ln(r_0/r_1)$ が $r_0/r_1 \doteq 0.37$ のとき、絶対値が最大の負の値となるので、(7-3)式からJが最小となる条件は、 $r_0/r_1 \doteq 0.37$ であることが導かれる。アルゴンガス圧力の変化は r_1 の変化に対応しており、

(7-3)式から非常に細い棒($r_0 \doteq 0$)では付着面積が小さいために、成膜速度がさほど低下しないと考えられる(成膜の効率は、基板への全付着量が減少するので低下する)。

一方、スパッタ粒子がガス分子と衝突を繰り返して、ガス分子と同じ温度になると仮定すれば、放電空間内のスパッタ粒子の密度を推定することができる。円筒陰極面の電流密度を 10 mA/cm^2 、スパッタ率 $\eta(\epsilon)$ を0.2(200eVのアルゴンイオンのチタンへの衝撃として)とすると、陰極表面からのスパッタ粒子放出速度Sは、イオン電流密度を i_+ とすると

$$S = 6.25 \times 10^{15} i_+ \cdot \eta(\epsilon) = 12.5 \times 10^{15} (\text{個/cm}^2 \text{sec}) \quad \cdots (7-4)$$

と計算される。ガス化温度を400Kと仮定して平均速度 v を計算すれば、422cm/secとなる（チタンの原子量は47.9）。円筒形陰極でしかも内径の1/5の位置でガス化するとすれば、 S を5倍した 62.5×10^{15} 個/cm²secのスパッタ粒子が、422cm/secの速度で内径の1/5の位置を通過すると考えることができる。したがって、この位置でのスパッタ粒子の密度 n は、

$$n = 5 S / v = 1.5 \times 10^{14} \text{ 個/cm}^3 \quad \dots\dots\dots (7-5)$$

と計算される。この値は圧力に換算すると約 8×10^{-1} Paであるのでアルゴンガス圧に近く、スパッタ粒子の挙動は、拡散によって大きく左右されることがわかる。このようにスパッタ粒子の密度が大きくなるのは、円筒陰極の中心軸に向かってスパッタ粒子が集まる傾向を持つからである。

以上の考察から、アルゴンガス圧力を変化させることで、成膜速度をさほど低下させずに射影効果のみを変化できることがわかった。

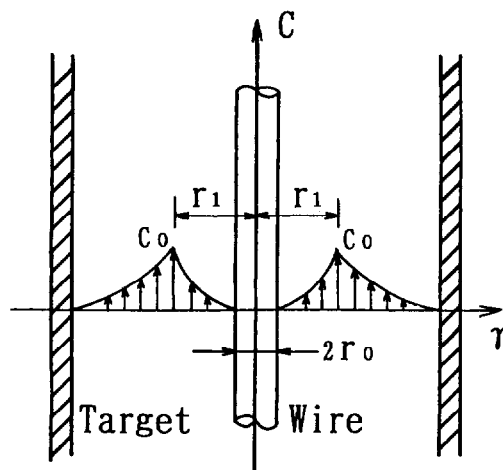


図 7 - 1 スパッタ粒子の拡散モデル

7. 3 実験方法

第3章で述べた円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置を使用した。円筒形陰極には工業用純チタン丸棒（JIS H4650, 1種, 長さ130mm, 外径100mm）を内径90mmに繰り抜いたものを使用した。油拡散ポンプは使用せず、油回転ポンプのみで1.8ks間ほど排気してから成膜を開始した。放電電圧は一般的なスパッタ装置よりも低く220V～260Vの範囲であり、放電電圧を調整して放電電流を500mAに維持した。円筒形陰極の外周に設置した電磁コイルには2Aあるいは4A通電した。その他の成膜条件を以下に示す。

成膜条件1；直径0.35mmのステンレス線を上下の巻取り装置間に張った。放電を開始した後0.9ks間放置し、その後巻取り装置でステンレス線を30cm巻取った。所定の成膜条件に再度調整して3.6ks間成膜した。アルゴンガス圧力は5.6～20Paの範囲で変化させた。ステンレス線はスパッタ装置本体と電氣的に絶縁

した。

成膜条件2；銅板（幅7mm，長さ245mm，厚さ0.4mm）を上部の巻取り装置に銅線で釣り下げ基板とした。アルゴンガス圧力は12Paとした。この場合には基板が移動できないので放電開始から3.6ks間で成膜を終了した。放電電流が500mAに安定するまで放電電圧の調整を繰り返した。巻取り装置の真空外の一部に直流正電圧を印加して銅板の電位を変化させ，同時に陽極－基板間の電位差をオシロスコープで観察した。

得られた被覆ステンレス線および銅板をニッパで切断し，切断面付近の被膜表面と破面を走査電子顕微鏡（日本電子㈱，JSM-6301F）で観察した。

7. 4 実験結果および考察

7. 4. 1 チタン膜の色調と内部構造

ステンレス線は14cm～20cmの長さにわたり被覆されていた。アルゴンガス圧力の高い方が被覆長さは短い傾向が認められた。被覆部のほぼ中心付近における色調及びSEM写真から求めた見掛けの膜厚を図7－2に示す。およそ12Pa付近のアルゴンガス圧力で得られた被膜は黒色で見掛けの膜厚も大きい。このような被膜は図7－3に示すように著しく発達した柱状構造を示し，柱状結晶の側

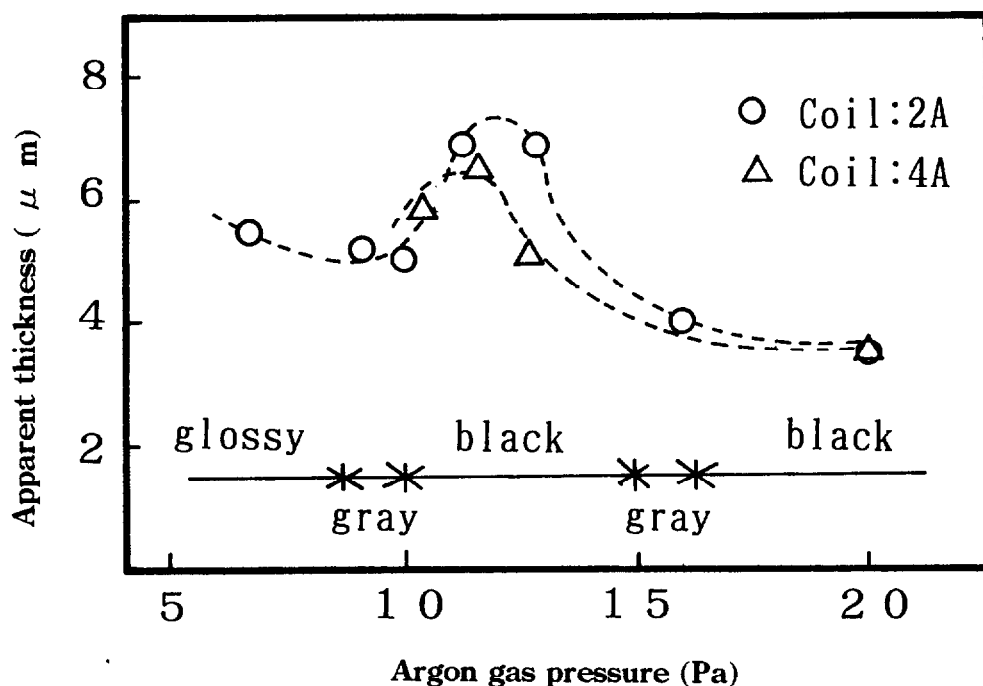


図7 2 アルゴンガス圧力に対する見掛けの膜厚の変化

面には周期的な凹凸が認められる．しかも基板に接した部分を除けば柱状結晶同士はまったく独立している．Thorntonモデルによれば隙間の多い柱状構造はZone I 構造であるので，Zone I 構造よりも斜影効果の影響が強く表れた特異な構造が発達したものと考えられる．10Paの場合には灰色の色調を示した．この灰色膜のSEM写真を図7-4に示す．さらに低くすると銀白色の光沢のある被膜が得られた．アルゴンガス圧力の高い16Paでは灰色の被膜であった．したがって前述の特異な構造が発達するアルゴンガス圧力の範囲は狭く，その両側に灰色の被膜を形成する領域が存在することがわかった．20Paまで圧力を高くすると黒色の被膜が得られた．この膜は微粒子が堆積したような著しく隙間の多い内部構造であり，ガーゼでこすると剝離してガーゼに付着した．

本実験では油回転ポンプのみで排気しているので酸化物が形成していることが考えられる．そこで，基板にテフロンシールテープを用い，成膜条件1と同様に成膜してX線回折測定を行った．結果を図7-5に示す．5.6Paでの膜は銀白色であった．下地のテフロンからの回折線の他に α チタンの010，002および011の回折線が認められる．一方，12Paでの被膜は黒色であり，幅広い011回折線しか観察されない．残留している酸素ガスが多い場合，最も普通に形成されるのは透明な酸化チタン膜であるが，酸化チタンと同定できる回折線はないので主に α チタンの結晶粒から成る膜であると考えられる．黒色チタン膜では002の回折線が全く観察されないので，銀白色のチタン膜とは配向性が異なるが，結晶粒の隙間に光が入りこんでほとんど吸収されるため黒く見えるのではないかと考えられる．この点をさらに確認するため，銅基板上に薄く黒色のチタン膜を成膜し大気中で加熱処理した．その結果，黒色のチタン膜は，酸化して透明な酸化チタン膜になることが確認できた．

膜形成初期から図7-2と同様な特異な構造を示す薄膜が成長するか確認するため，成膜条件1と同様な手順で180sec間成膜した．この際プリスパッタを充分行いアルゴンガス圧力は12Paとした．得られた被膜のSEM写真を図7-6に示す．図7-3と類似な構造であり，しかも著しく微細な柱状結晶から構成されていることがわかる．チタン膜がこのような特異な構造を示すのは，高融点金属であるので基板に到達したスパッタ粒子の表面拡散が少なく斜影効果の影響が強く表れるからであろう．基板である線の直径が太く陰極の直径に近い場合には，放電空間は環状であり相対的に斜影効果の影響が少なくなる．板状の基板でも幅が広い場合は同様の影響が考えられる．試みに，ステンレス線では

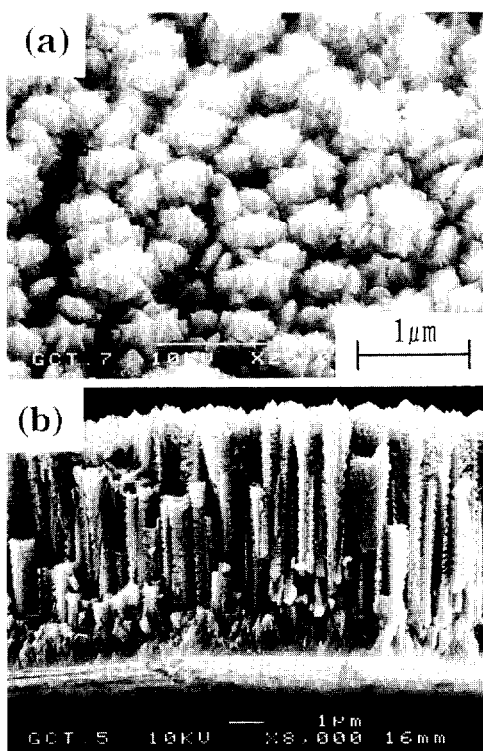


図 7 - 3 黒色のチタン膜の
表面および破面

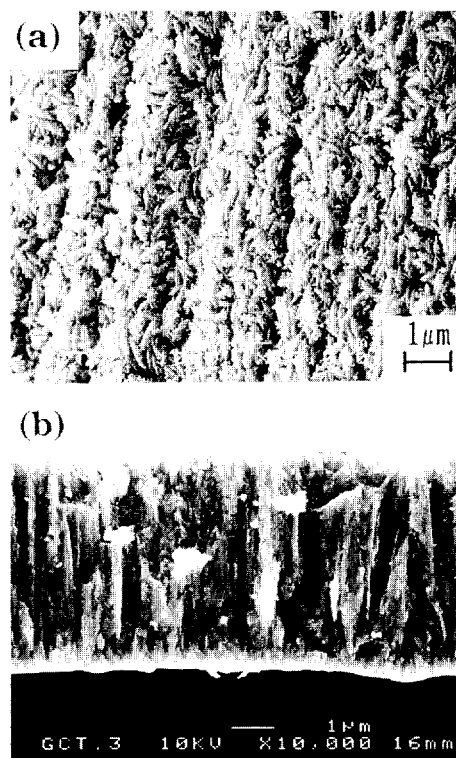


図 7 - 4 灰色のチタン膜の
表面および破面

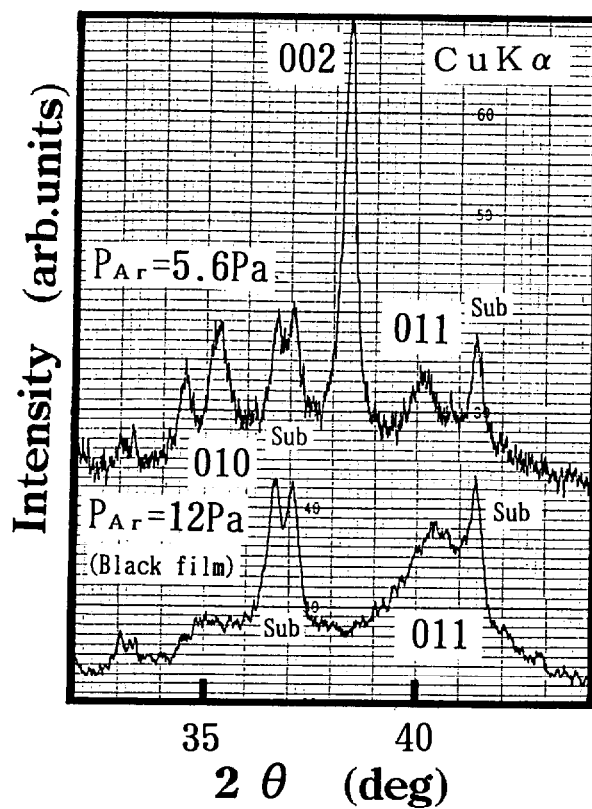


図 7 - 5 黒色のチタン膜の X 線回折図形

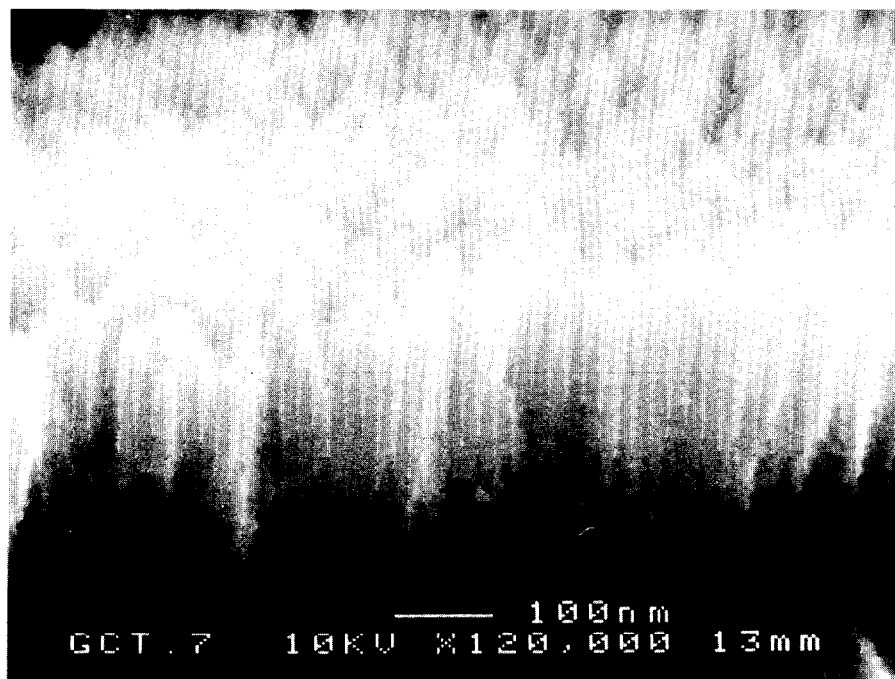


図 7 - 6 黒色のチタン膜の形成初期

黒色のチタン膜が得られる条件で，幅20mm，長さ245mmの銅板に成膜したところ銀白色であった．このことから斜影効果の影響がうかがわれる．

ここで，膜形成初期に形成された表面の凹凸が，膜厚の増加に伴って顕著になる機構について考察する．膜表面の初期形状を

$$W(x,0) = A \sin \omega x = A \sin(2\pi / \lambda)x \quad \dots\dots\dots (7-6)$$

と置いて $\sin$ 曲線で近似する．著しい斜影効果のために，スパッタ粒子が膜の凸部に多く付着することを考慮して，微小時間内のスパッタ粒子の付着量を，

$$\delta W(x,t) / \delta t = KW(x,t) \quad \dots\dots\dots (7-7)$$

と仮定する．ここで， K は定数， t は時間を表す．ただし， W が x の値によって負となるので， $\delta W / \delta t$ は，波長 λ 内の平均の付着量に対する増減を示していると考える．これらの二式を満足する関数は，

$$W(x,t) = \exp(Kt) W(x,0) \quad \dots\dots\dots (7-8)$$

であるから，この場合では，膜表面の振幅が時間の経過につれて指数関数的に増大することがわかる．斜影効果に起因する微小時間内のスパッタ粒子の付着量を厳密には評価できないが，以上の数学的検討から，膜形成初期に生じた表面の凹凸が，斜影効果によって顕著になることが示唆される．

7. 4. 2 イオン衝撃の影響

被覆銅板（板幅7mm）でも被覆部の中心付近に黒色のチタン膜が堆積した。堆積場所によって色調の違いが明瞭に認められるので，その様子をスケッチした。陽極－基板間の電位差順に整理して図7－7に示す。スケッチ図の右上に電位差の波形を示した。スパッタ電源が定電圧化されていないため，陽極－基板間電位は変動している。(1)はコイルに2A通電して基板を絶縁し，(2)はバイアス電源電圧をやや高くして基板からアースに数mA電流が流れるように調整したものである。負バイアスの大きさによって黒色膜が堆積する領域が変化し， $-10\sim -30\text{V}$ の電位差波形を示した(4)の場合が黒色膜の堆積した領域が最も広い。図7－7内に示したa,b,c,d部のSEM写真を図7－8に示す。bは黒色膜で2層構造を示し，cは光沢部で明瞭なZone I 構造が見られる。

図7－7に示したようにいずれの条件においても黒色膜が堆積する領域は，銅板の外周の方が広く中心部で狭くなっている。銅板を円筒形陰極の中心軸から15mmずらして設置し同様に成膜しても，銅板の外周の方が広がった。また，テフロンシールテープ（幅13mm）を用いても同様であった。したがって，円筒形陰極と基板との位置関係よりもむしろ基板の大きさ・形によって黒色膜の堆積する領域が左右されるといえる。銅板周囲に形成される暗部はかすかにではあるが図7－9に示すような形状に観察されることから，基板周囲の不均一電界によるイオンシースの厚さの違いが黒色膜の堆積する領域に影響をおよぼしているのであろう。

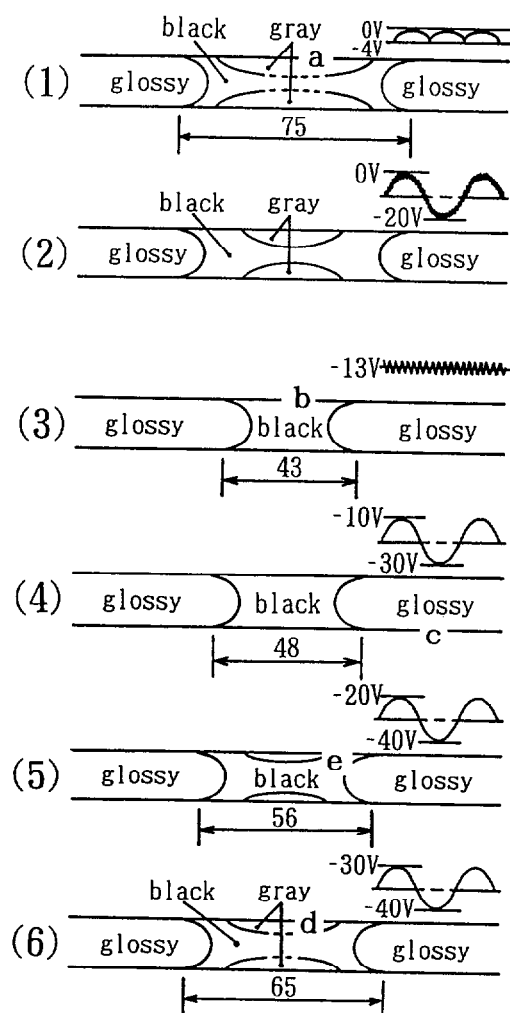


図7－7 黒色のチタン膜の堆積した領域

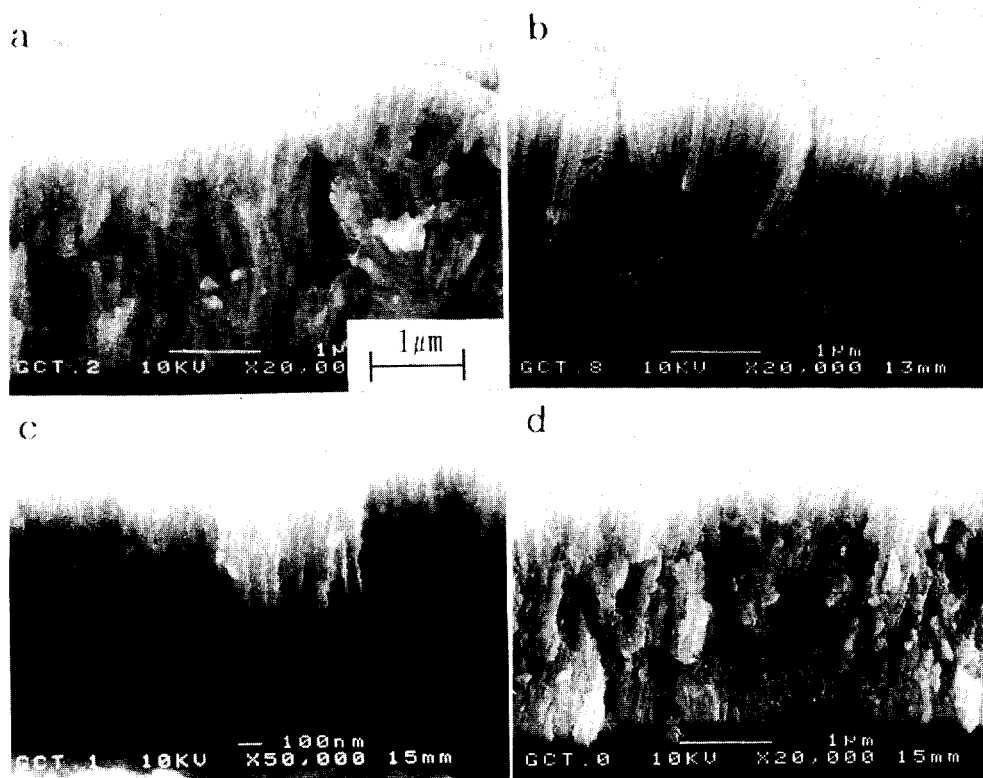


図 7 8 a, b, c および d の位置 (図 7-7 中に示す)
におけるチタン膜の破面

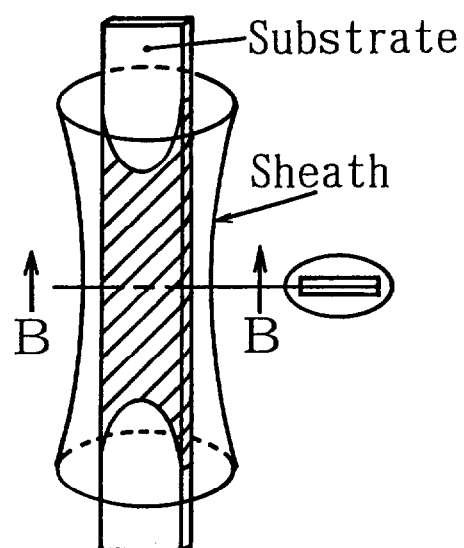


図 7 9 基板周囲のシースの概形

7. 4. 3 薄膜表面の結晶成長形態

図7-7に示したe部の被膜表面のSEM写真を図7-10に示す。柱状結晶の先端を上部から観察すると結晶の先端は四角錐状に成長しているのが認められる。四角錐の大きさはおよそ100nm以下であり、著しく柱状結晶の密度が大きいことがわかる。結晶の先端部が平面で構成されていることは、ガス中蒸発法で作った金属微粒子の外形が多角形となる⁴⁾ことと類似している。また、このような結晶成長形態は低真空領域で成膜したZnO:Alスパッタ膜でも観察されている⁵⁾。本実験は高アルゴンガス圧下での成膜であるので、スパッタ粒子は基板に到達するまでにアルゴンガス原子と衝突を繰り返し、運動エネルギーをほとんど失ってから拡散によって基板に到達し付着する。したがって、ガス中蒸発法における残留ガスが少ない場合に近い条件で成膜したと言える。黒色膜の柱状結晶は、先端部分がファセットと考えられる平坦部で構成される場合が観察されたことから、欠陥の多い一個の単結晶かあるいはいくつかの結晶粒から構成されているのであろう（残留ガスの影響で、二次的に核形成すればいくつかの結晶粒となる）。試みに純アルミニウム膜をチタン膜と同様に12Paで3.6ks間成膜して観察したところ白色の被膜が得られた。この被膜は、図7-11に示すように柱状結晶の先端部が四角錐状に成長しているのが認められ、さらに破断面を詳細に観察すると、柱状結晶の側面に黒色のチタン膜に類似した周期的な凹凸が観察された。さらに、同様の条件で金膜を0.6ks間成膜したところ金

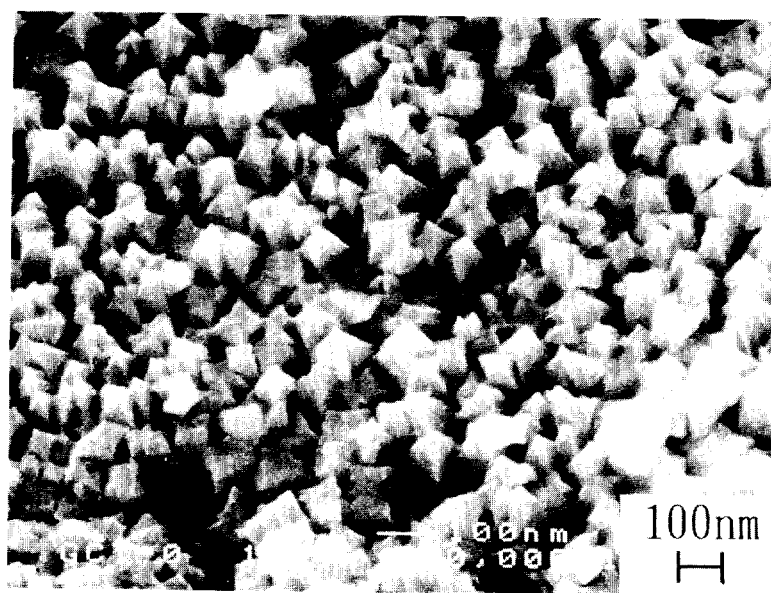


図7-10 eの位置（図7-7中）におけるチタン膜の表面

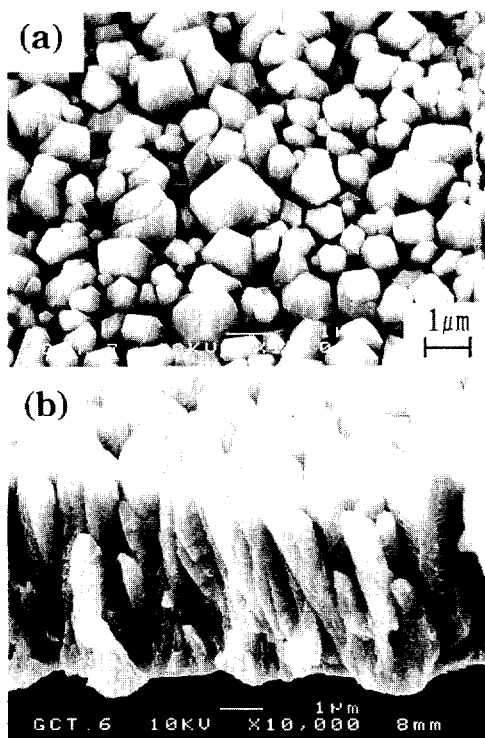


図 7 - 1 1 白色のアルミニウム膜の表面と破面

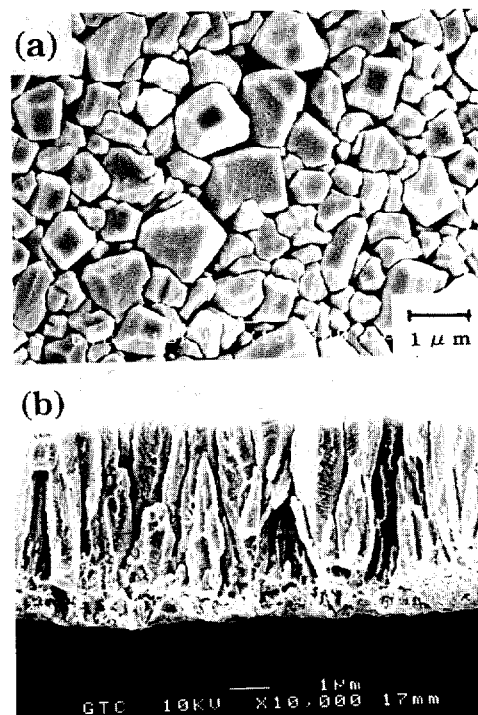


図 7 - 1 2 金膜の表面と破面

属光沢のない金膜が得られた．この金膜は，純アルミニウム膜の構造と類似な構造を持つが，図 7 - 1 2 に示すように，柱状結晶の先端部を形成している四角錐の頂点を一部切り落としたように見える．面心立方格子のWulff多面体は，(111)面の表面エネルギーが特に小さい場合には図 7 - 1 3 に示すような{111}面で囲まれた正八面体である．したがって，金膜表面に観察される四角形状のファセット面は(001)と考えられる．微粒子の熱平衡形はWulff多面体であることから，本実験における成膜条件は，やはり熱平衡状態に近いと考えられる．

以上の考察と，図 7 - 3 の上部構造と図 7 - 6 における構造が類似していることから，黒色のチタン膜では，成膜初期に形成される微結晶の外形と柱状結晶の先端の形状は相似であると考えられる．

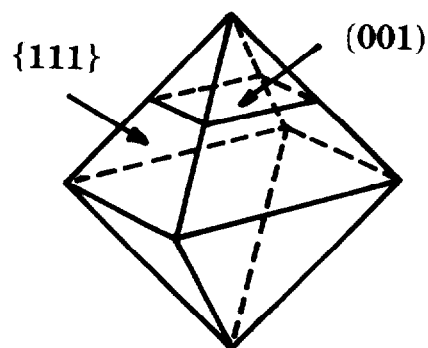


図 7 - 1 3 {111}面で囲まれた正八面体

7. 4. 4 柱状結晶側面に見られる周期的な凹凸の形成理由

成膜初期に形成された多角錐の微結晶が拡大成長すると、微結晶の根元部に直接到達するスパッタ粒子は、入射角度が減少するのにつれて減少する。多角錐の微結晶が相似的に拡大するためには先端に到達した粒子が表面で拡散し微結晶の根元に補給されることが必要である。ある限度以上に成長すると直接スパッタ粒子が到達しなくなることと表面拡散による補給経路が長くなることにより根元部分の成長が停止する。この時、隣の結晶とはまだ合体していない。根元から離れた部分はそのまま相似的な成長を継続していることから段差が形成される。このようなサイクルを繰り返すことによって周期的な凹凸となると考えられる。したがって、成膜初期の島状構造の形成とその後の斜影効果及び表面拡散の程度が周期的な凹凸の形成に大きく影響していると推測される。本実験で観察されたZone I 構造の膜は、微結晶が相似的に拡大していくと隣の微結晶とぶつかり結晶粒界となったものと考えられる。

一方、電子ビーム蒸着で1073K以上の高温基板に高速で成膜したチタン被膜では微結晶がウイスキー状に成長することが指摘されている⁶⁾。本実験とは異なった成長機構によるものと思われるが、微結晶がウイスキー状に成長したチタン被膜も、本実験による被膜と同様に黒色であると報告されている。

7. 4. 5 陰極表面に及ぼす反応性残留ガス分子の影響

本実験では油回転ポンプのみで排気しているので、酸素・窒素等の残留ガス分子が多く、反応スパッタにおける反応ガスを微量導入した条件に類似している。そこで、酸素および窒素を多量に固溶した α チタン構造の薄膜が形成したと考えられる。一方、残留している反応性ガスは、陰極表面の状態にも影響を与えるので、反応性の残留ガス分子が陰極表面に与える影響について考察する。

反応スパッタでは、陰極表面が金属である場合と反応生成物で覆われている場合、および、この両者の間の遷移状態があることが知られている^{7~8)}。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、著しいエロージョントラックは形成されないが、通常の成膜状態では陽極に近接している陰極表面はスパッタされない。反応スパッタにおける陰極表面の状態から類推すると、このスパッタされない陰極表面は、反応生成物で覆われていると考えられる。したがって、反応性の残留ガス分子が多い場合には、陰極表面が反応生成物で覆われる面積が拡大して成膜速度が減少すると思われる。実際にこのような現象があることを裏

付けるものとして、アルミニウム製の円筒形陰極を用いた場合に顕著にみられた、一定の放電電流を維持するのに必要な放電電圧が徐々に上昇するという現象をあげることができる。一例は以下のとおりである。成膜開始時では220Vの放電電圧で500mAの放電電流が得られていたが、徐々に放電電流が低下するため放電電圧を調整して500mAに維持したところ、3.6ks後には360Vの放電電圧が必要であった。この時得られたアルミニウム薄膜は、通常の状態よりも薄く、しかも著しく粒径の小さい結晶粒が堆積した被膜であった。内部構造の変化からも吸着ガスが多量に存在していたことがうかがわれるので、前述した放電電圧の変化は、容器壁からのガス放出量が成膜開始後の装置の温度上昇に伴い増加したためと考えられる。

したがって、本実験のように成長しつつある結晶表面へ反応性のガスを吸着させて薄膜の内部構造を変えようとする場合には、陰極表面における反応性ガスの吸着の影響も考慮する必要があると思われる。

7. 4. 6 斜影効果を強調する陰極形状の検討

黒色のチタン膜が形成する主な理由が斜影効果にあるとすれば、なんらかの方法で斜影効果を強調することで、本実験と同様なチタン膜が得られるものと推測される。そこで、図7-14に示す陰極内面に凹凸（7×7mmの溝）を設けたチタン製陰極（以下では溝付き円筒形陰極と称する）を製作して成膜実験を行った。溝付き円筒形陰極では、溝付近で電界と磁場の直交性がくずれ、陰極内面の突起部（溝でない部分）のみ有効にスパッタされると考えられる。したがって、垂直に入射するスパッタ粒子が、溝に対向した位置における基板表面では少ないため斜影効果が強調されるであろう。

以下に溝付き円筒形陰極を用いて成膜した結果について述べる。

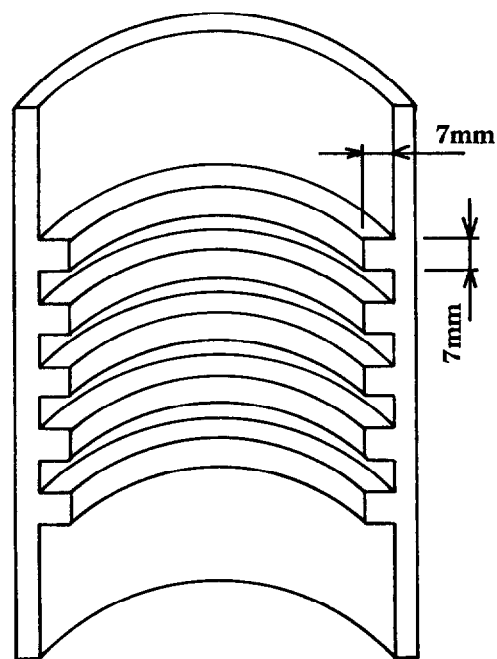


図7-14 溝付き円筒
陰極の形状

油回転ポンプだけでなく油拡散ポンプを使用して純銅線にチタンを被覆した。溝付き円筒形陰極では斜影効果を強調でき、得られたチタン膜は前述の場合と同様に黒色であった。図7-15は、アルゴンガス圧；6.7Pa，電磁コイル電流；2A，成膜時間；3.6ksで，放電電流，放電電圧は，図7-15(a)，(b)が800mA，300V，(c)，(d)が500mA，270VとしたもののSEM写真である。しかしこれとは別に，一部ではより緻密な内部構造となっていた。このことは，溝付き円筒形陰極での斜影効果は，陰極の軸方向で不均一であることを示している。したがって，著しくポーラスな黒色のチタン膜を形成するためには，均一な内部構造の被膜を形成するための技術的改善が必要であると言える。

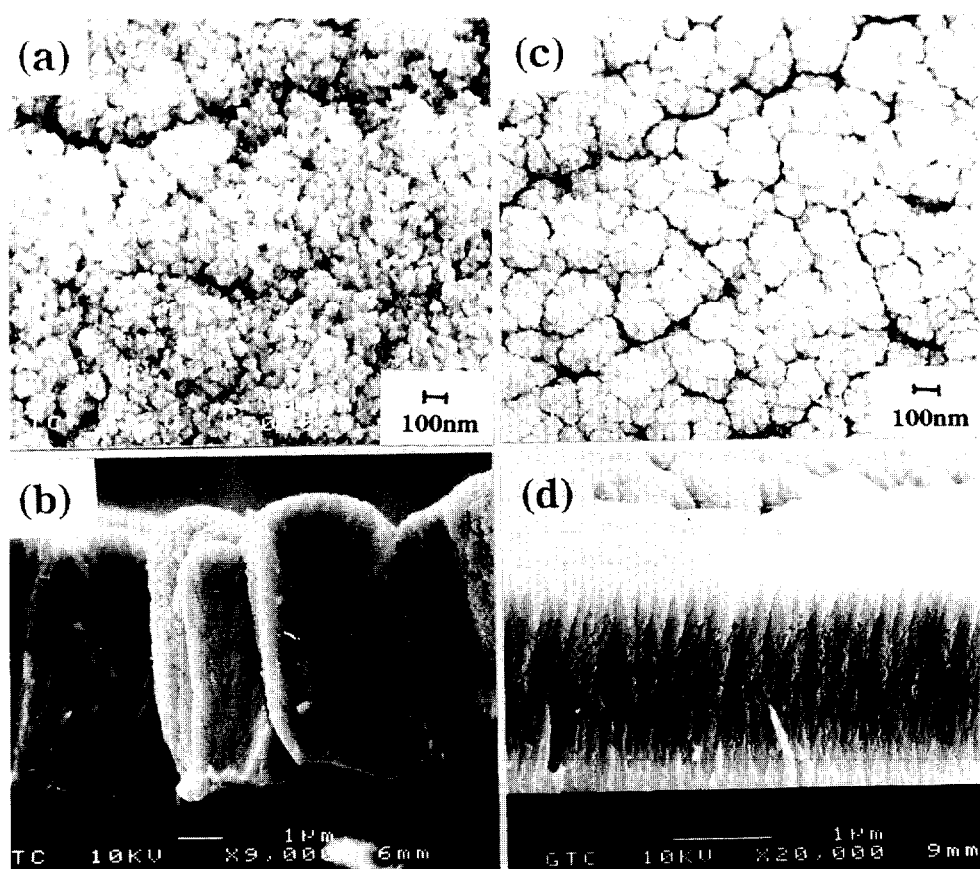


図7 15 溝付き円筒陰極によって成膜したチタン膜の表面と破面
(a)，(b)；800mA，300Vで成膜した場合
(c)，(d)；500mA，270Vで成膜した場合

7. 4. 7 ポーラスな酸化チタン薄膜の作成

黒色のチタン膜は柱状結晶粒間に隙間があることから、膜の表面積が著しく大きい。そこで適当な酸化処理を施せば、著しく大きな表面積を持つ酸化チタン膜が得られるので、センサー用薄膜などに利用できると考えられる。このような目的で Bearzotti らは、スパッタチタン薄膜を酸素ガス中で加熱して得た酸化チタン薄膜について湿度センサーとして利用するための性能評価実験を行っている²⁾。通常の反応性スパッタ法で作製した酸化チタン膜は、基板温度が低い場合非晶質かアナターゼ型であり、ルチル型とするのは困難である^{9~10)}。ところが、純チタン板を大気中で加熱するとルチル型の酸化チタンが得られる¹¹⁾。したがって、黒色のチタン膜を形成した後熱処理を施せば、容易にポーラスなルチル型酸化チタン薄膜が得られるものと期待される。

以下では、実際に大気中で加熱する方法およびグロー放電による方法で酸化処理した結果について述べる。基板には、外径2mm、長さ100mmのアルミナ製絶縁管 (JIS R1402-PS1) を用いた。

大気中で加熱して酸化処理し、その後絶縁管を破断してSEM観察した結果を図7-16に示す。図7-16(a)は、通常(金属光沢がある)の柱状結晶構造のチタン膜を、1023Kで7.2ks間酸化処理した場合の被膜破面であり、一様に細かい凹凸が観察されるので緻密な酸化チタン膜である。ところが、黒色のチタン膜を1023Kで7.2ks間大気中で加熱処理すると、チタン膜の色調は淡黄色に変化し、被膜の内部構造は、図7-16(b)に示すように、酸化チタンの微粒子で構成されるポーラスな被膜であった。673Kで79.2ks間酸化処理した被膜は、青味を帯びた黒色で、しかも導電性があった。被膜の構造は、図7-16(c)に示すように、黒色のチタン膜の内部構造と類似している。このことから、酸化処理が不十分で柱状結晶の表面のみ酸化される場合には内部構造がおおよそ維持されることがわかる。673Kで7.2ks間酸化処理した酸化膜の厚さは、約47nmと報告¹²⁾されていることから、酸化膜が保護膜となって結晶粒の表面のみ酸化されるためであろう。

図7-16(b)と同一条件で処理した被膜をX線回折装置で調べたところ、図7-17に示すようにルチル型酸化チタンと同定できた。金属チタンがルチル型酸化チタンを形成したときに体積が膨張する割合 Φ は、酸化物の分子量(M)を79.9、酸化物の密度(D_{oxi})を $4.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、酸化物1分子中の金属の原子量の和(m_T)を47.9、金属の密度(d_{metal})を $4.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とすると、

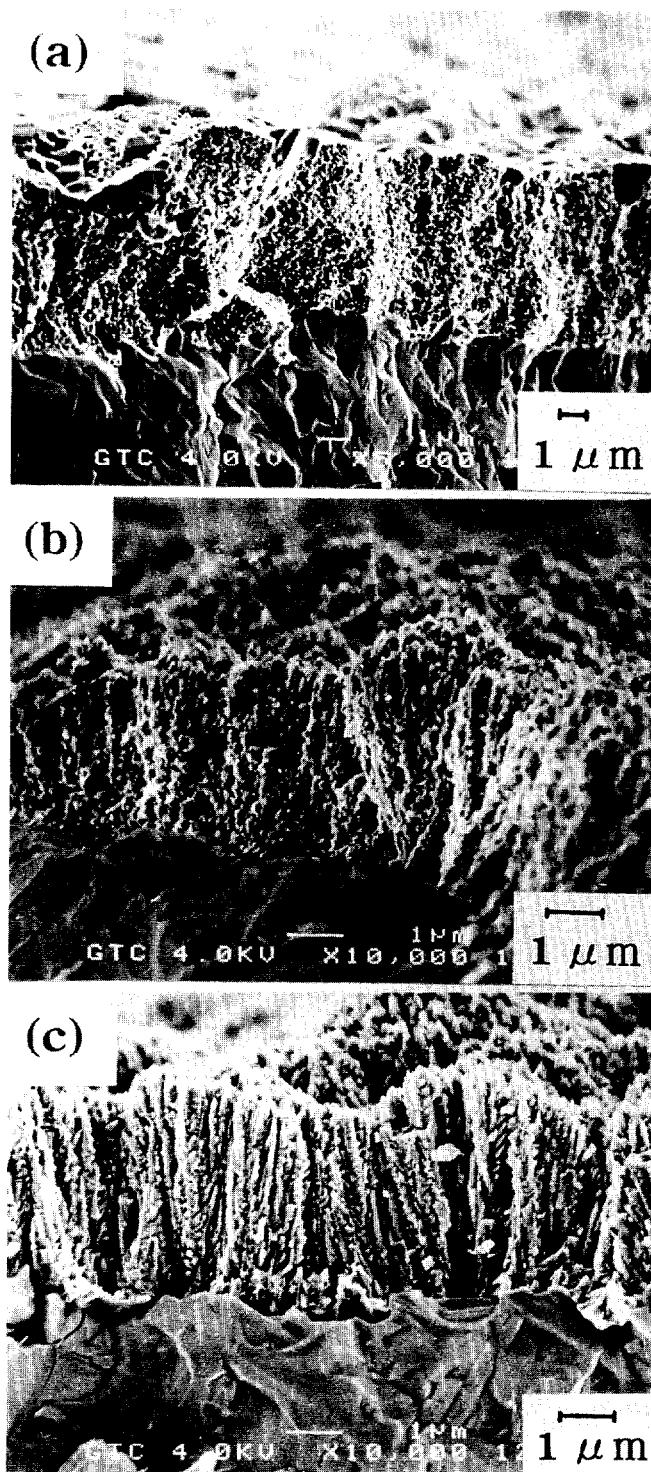


図7 16 大気中で加熱したチタン膜の破面

- (a) 金属光沢のあるチタン膜を1023 Kで7.2ks間酸化処理
- (b) 黒色のチタン膜を1023 Kで7.2ks間酸化処理
- (c) 黒色のチタン膜を673 Kで79.2ks間酸化処理

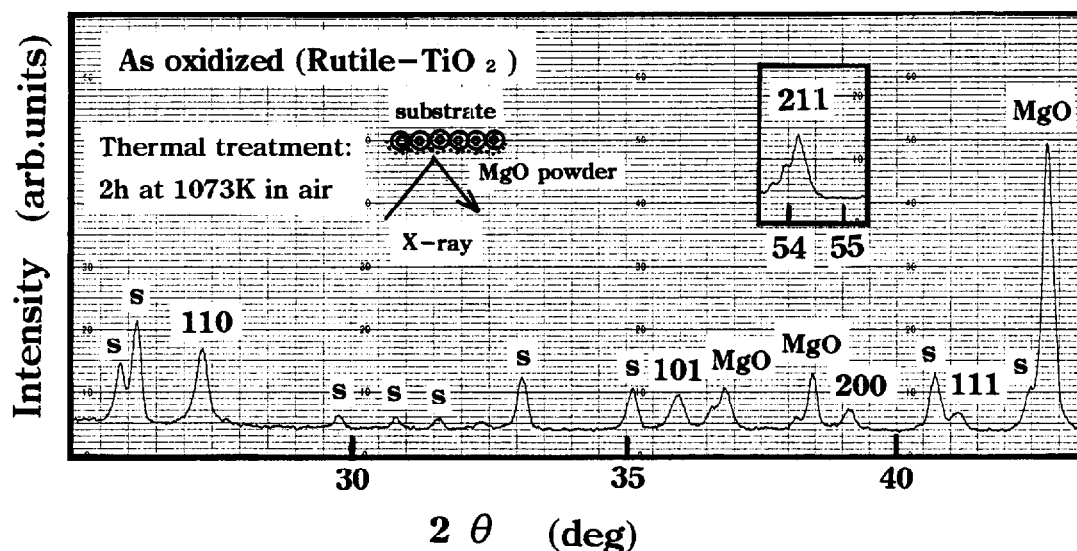


図 7 - 1 7 大気中で加熱したチタン膜の X 線回折図形

$$\Phi = (M/D_{oxi}) / (m_T/d_{metal}) = 1.77 \quad \dots\dots\dots (7-9)$$

と計算される。したがって、黒色のチタン膜は、酸化処理によって体積が膨張するにもかかわらず緻密化しないほど隙間の多い構造であることがわかる。

次に、グロー放電プラズマによる酸化について述べる。真空容器内に図 7 - 1 8 に示すアルミニウム製円筒を吊り下げ、中心軸上に黒色のチタン被覆絶縁管を設置した。微量流量調節バルブで酸素ガスを 13.3Pa まで導入し、高周波電力 (13.56MHz) をアルミニウム製円筒に印加した。すると、アルミニウム製円筒がホローカソード陰極として作用して円筒内部で著しく発光した。

高周波電力を 30, 15 および 10W と 3 段階に変化させて 7.2ks 間処理したところ、30W で処理した被覆絶縁管は白色であった。15W で処理した絶縁管は中央部が黒色のまま残っていた。10W で処理した場合には、被膜の色調はほとんど変化しなかった。これらの被膜の構造を図 7 - 1 9 に示す。(a) は 30W, (b) は 15W, (c) は 10W で処理した場合である。(a) では処理前の構造が著しく変化し特異な形態になっている。このような構造は大気中で加熱処理した場合には見られず、酸素プラズマの作用によって著しく酸化されたものと推測される。一方、(b) および (c) は、図 7 - 1 6 (b) および (c) と類似している。

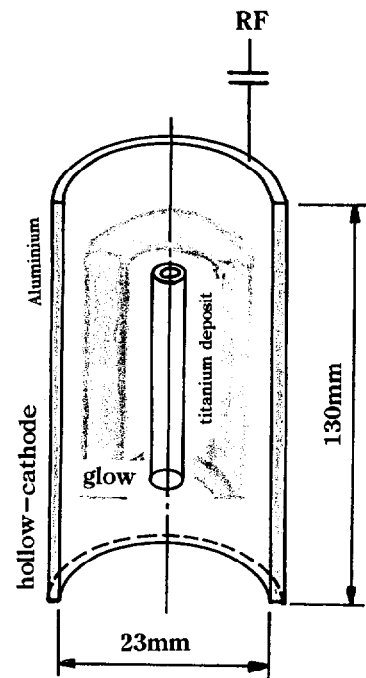
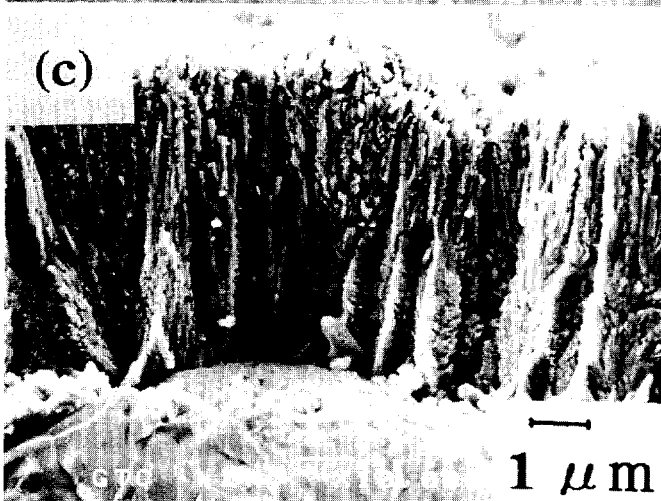
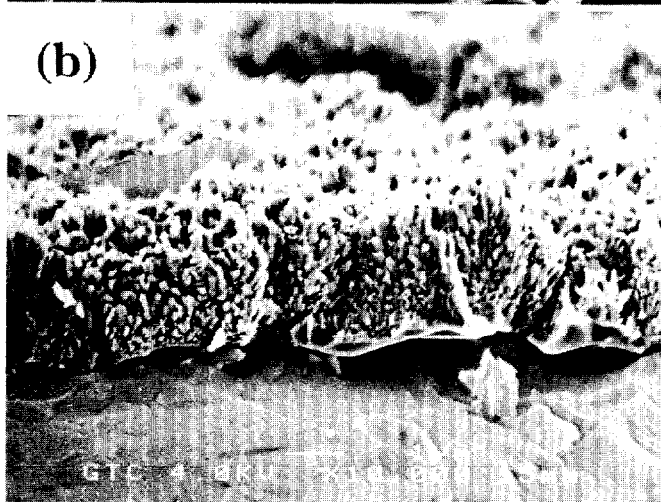


図 7 - 1 8 アルミニウム製円筒を用いたプラズマ酸化の概要

← 処理条件

- (a) 黒色のチタン膜
30W, 7.2ks
- (b) 黒色のチタン膜
15W, 7.2ks
- (c) 黒色のチタン膜
10W, 7.2ks

図 7 - 1 9 酸素プラズマ処理したチタン膜の破面

7. 5 結 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では射影効果が強く表れるという性質に着目して、射影効果の強調法について考察し、さらに実際に射影効果の影響が強く表れたポーラスなチタン薄膜の形成を試みた。主な結果を以下に述べる。

- (1) 円筒形陰極では、スパッタ粒子がアルゴンガス原子と衝突してガス化した後、拡散して基板に到達することから、射影効果を増大させるためには、高アルゴンガス圧力下で成膜することが有効であることを明らかにした。
- (2) 12Pa程度の高アルゴンガス圧下で成膜したチタン膜は、隣接した柱状結晶粒間に隙間が存在する特異な内部構造を持つことを明らかにした。さらに、著しくポーラスなこの特異な構造の成長は、ファセットと考えられる平坦部が柱状結晶の先端に形成していたことから、熱平衡状態に近い成膜条件下で、しかも斜射効果の影響を強く受けた状態で行われたことが示唆された。
- (3) この特異な内部構造を持つチタン膜は、著しくポーラスなため、大気中加熱および酸素プラズマ処理で酸化しても緻密化しないことが分かった。また、1023Kで7.2ks間大気中加熱して得られた酸化チタン膜は、酸化チタンの微粒子で構成され、著しく表面積が大きいことから、湿度センサーなどへの応用が期待されることが示唆された。

第7章参考文献

- 1) J.A.Thornton: J.Vac.Sci.Technol.,11(1974)666-670.
- 2) A.Bearzotti, A.Bianco, G.Montesperelli and E.Traversa: Sensors and Actuators B, 18-19(1994)525-528.
- 3) 藤島 昭: 工業材料, 45(1997)No.10, p26-35.
- 4) 薄膜・微粒子の構造と物性, 日本金属学会編 (1974, 丸善) p372.
- 5) 鈴木晶雄, 松下辰彦, 坂本吉亮, 和田直己, 奥田昌宏: 真空, 38(1995)832.
- 6) R.F.Bunshah and R.S.Juntz: Metallurgical Transactions, 4(1973)21-26.
- 7) S.Schiller, U.Heisig, CHR.Korndorfer, G.Beister, J.Reschke, K.Steinfelder and J.Strumpf: Surface and coatings Technology,

33(1987)405-423.

8) T.Abe and T.Yamashina: Thin Solid Films, 30(1975)19-27.

9) 柴田 明, 沖村邦雄, 松原覚衛: 真空, 37(1994)826-832.

10) D.Guerin and S.Ismat Shah: J.Vac.Sci.Technol.A, 15(1997)712-715.

**11) 宮城政和, 佐藤幸弘, 水野利昭, 沢田重政: 日本金属学会誌,
44(1980)1060-1068.**

12) Georg Hass: Vacuum, 11(1952)331-345.

第 8 章 陽極印加方式を用いたプラズマ発生装置による表面改質

8. 1 緒 言

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では陽極印加方式を採用していることが一つの特徴であるが，Sputter Ion Plating装置¹⁾などを除き，一般にスパッタ装置では陽極印加方式は用いられない．プラズマが真空容器内に広がり，正イオンが容器壁を衝撃してしまうからであるが，スパッタ装置以外の特殊な用途では陽極印加方式の採用が可能と思われる．従来，このような観点から研究を行った例はないが，陽極印加方式を用いると接地電位にある基材にプラズマ処理できる可能性がある．したがって，放電空間を限定しやすい電極構造のプラズマ処理装置では陽極印加方式の採用も考慮すべきであろう．

そこで本章では，（１）直流グロー放電プラズマによる炭素繊維束の連続表面改質装置，（２）ホローカソード放電による金属焼結材のプラズマ窒化装置，の二つの装置を試作し，装置設計の立場から陽極印加方式の適用方法および利点について検討する．

なお本章では，8. 2～8. 4で炭素繊維束の連続表面改質用装置について述べ，8. 5～8. 7で金属焼結材のプラズマ窒化装置について述べる．

8. 2 炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置の開発

炭素繊維は，炭素繊維強化プラスチックなど複合材料の機械的強度を高めるために，薬液酸化，電解酸化などの表面処理が行われている^{2～3)}．さらに炭素繊維強化プラスチックの特性を向上させるために低温プラズマ処理法⁴⁾などが検討されている．低温酸素プラズマ処理法は，平行平板電極を有するプラズマ発生装置を用いて処理するのが一般的であり，水との濡れ性が向上する．この装置は，平面的な広がりを持つペーパー状やフェルト状の織布への酸素プラズマ処理には適するが，炭素繊維束（トウ）全周を均一に処理するには適していない．一方，円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置は，第五章で述べたように炭素繊維束に被覆するのに適した構造であるので，プラズマ処理にも適し

ていると思われる。しかも接地電位にある基板の周囲に発生するプラズマを利用できるので有利であろう。

本研究で試作した炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置の基本的な構造について以下に述べる。図8-1に示すように、二組のリング状電極を用い、その中心軸上で接地電位にある炭素繊維束を配置し、二組の電極間にはさまれた炭素繊維束周辺にプラズマを発生させる構造である。直流グロー放電プラズマであるので、高周波プラズマ装置に比べはるかに容易にプラズマを発生でき、しかも連続的で均一な処理が可能と考えられる。

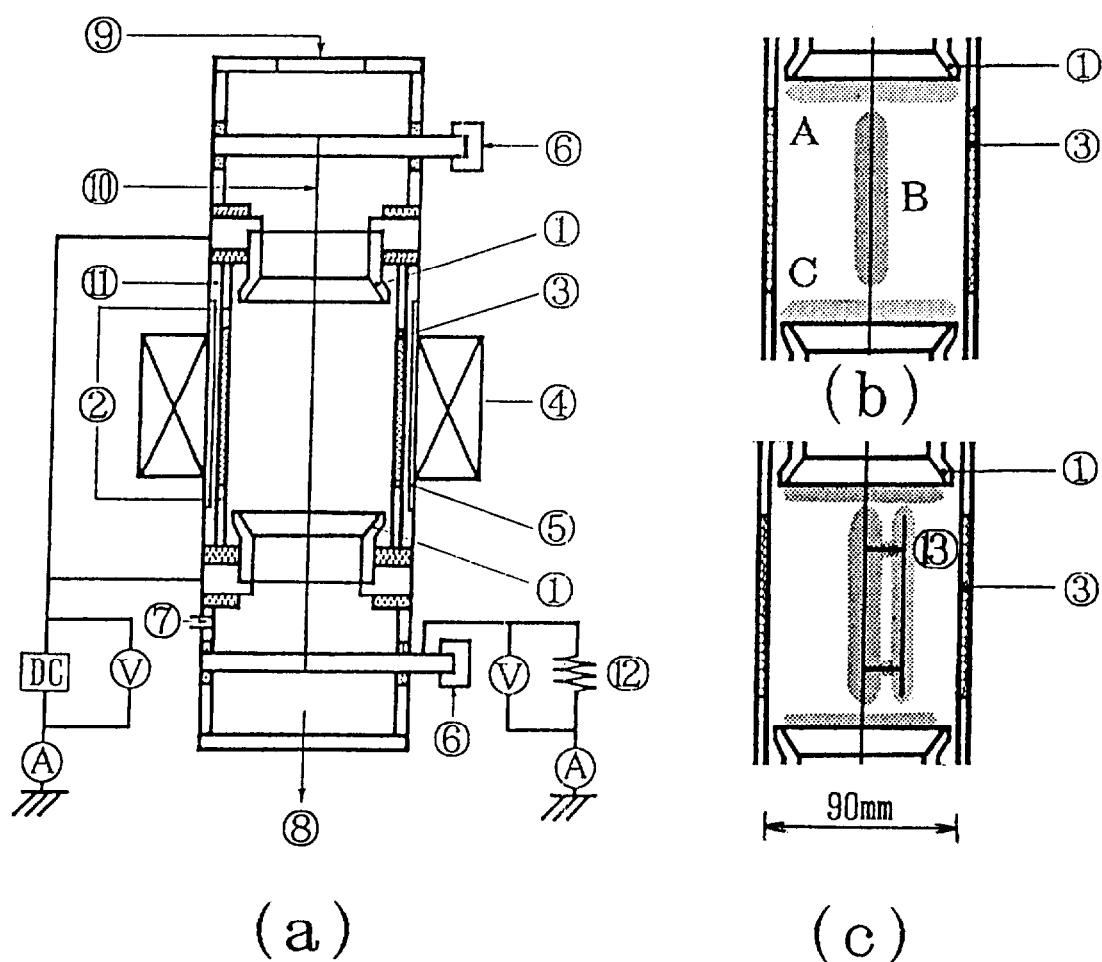


図8-1 炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置の概要

(a) 構造 (b) 放電の発生状況 (c) 予備実験の概要

- ①陽極 ②陰極 ③テフロンパイプ ④電磁コイル ⑤冷却水
⑥巻取り装置 ⑦酸素ガス導入口 ⑧真空引装置 ⑨覗き窓 ⑩炭素
繊維束 ⑪ステンレスパイプ ⑫電気抵抗 (5 kΩ) ⑬シャープ芯

8. 3. 実験方法

8. 3. 1 装置の概要

装置の基本的構造は円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置と類似しているが、スパッタ装置ではないので、円筒形陰極のほとんどの部分をテフロン製円筒（外径100mm，内径90mm，長さ90mm）で置き換え，前述の二組のリング状電極を構成している．陰極には，アルミニウム製円筒（外径100mm，内径90mm，長さ25mm）を用いた．アルミニウムは表面が酸化しているとほとんどスパッタされない．炭素繊維束を連続的に処理するためにプラズマ発生部の上下に巻取り装置を設置した．さらにプラズマの密度を上げるため，プラズマ発生部の外周に電磁コイルを巻いた．装置内を油回転ポンプで排気した後，酸素ガスを27Paまで導入して，陽極に400V程度の正電圧を印加して酸素プラズマを発生させた．

8. 3. 2 炭素繊維束の表面改質方法

炭素繊維束（トウ）は，PAN系高強度品（旭化成㈱，HI-CARBORON T-400，12K，以下ではCF Tと略記する）およびPAN系高弾性率品（東レ㈱，M-40，3K，以下ではCF Mと略記する）の2種類を使用した．炭素繊維束は，表面にサイジング剤が塗布されているので，アセトン中に36ks間浸漬して洗浄し，乾燥後使用した．炭素繊維束を接地電位として酸素プラズマ処理を行ったところ，プラズマ処理中の炭素繊維束表面には，微細な輝点（微小スパーク）が発生し，炭素繊維表面を損傷している様子が観察された．陽極－炭素繊維束間の電位差が大きすぎると判断されるので下部巻取り装置とアース間に5 k Ω の電気抵抗を接続して電位差を減少させてプラズマ処理を行うことにした．

処理された炭素繊維束の濡れ性（濡れ張力）は，動的濡れ性試験器（㈱レスカ，WET-3000型）で測定した．また，プラズマ処理前後における炭素繊維の表面状況は走査電子顕微鏡（日本電子㈱，T-200）で観察した．プラズマ処理によって炭素繊維表面に形成された官能基の定性分析はXPS（島津製作所，ESCA-850）を用いて行った．

8. 4 実験結果および考察

8. 4. 1 表面改質用電力

プラズマは、炭素繊維束周辺と上下のリング状陰極付近の合計三カ所で発生した。炭素繊維束の表面改質に使われる電力は、これらのプラズマが相互に影響しあうため、正確に測定することはできない。そこで、炭素繊維束の表面改質に寄与する電力を次の実験によっておおまかに推定した。鉄線（直径0.5mm，長さ1000mm）を炭素繊維束のかわりに設置した。下部の巻取り装置を電流計を介して接地し、鉄線に流れる電流を測定した。測定結果を図8-2に示す。鉄線中を流れる電流は電圧を高めると増加するが数mA程度であり、それから算出した電力は4W以下であった。したがってわずか数Wの微小電力で発生した酸素プラズマが炭素繊維束の表面改質に関与していると考えられる。

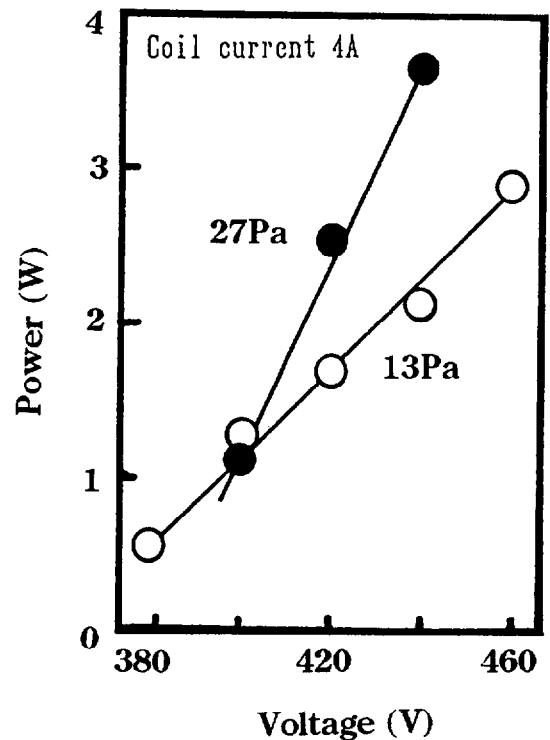


図8-2 改質に用いられた電力

8. 4. 2 炭素繊維束の表面改質状況

炭素繊維より取り扱いの容易なシャープペン用芯を用いて予備的検討を行った。純水を入れたビーカー内に酸素プラズマ処理後の芯をゆっくり挿入し、芯と水面との界面を観察したところ、表面に沿って水面が上昇した。この上昇の程度は未処理の芯の場合とは著しく違っていた。したがって、シャープペン用芯は親水性に改質できることが確認できた。

酸素プラズマ処理前の炭素繊維束を水中に投入すると、CF-TもCF-Mも共に浮いていた。それに対し、プラズマ処理後のCF-Tは瞬時に沈下した。しかしCF-Mではなかなか沈まなかった。

処理時間を変化させて処理した炭素繊維束の濡れ張力を図8-3に示す。未処理のCF-TとCF-Mとでは水に対する濡れ張力値は著しく異なっていた。このこ

とは、炭素繊維束のフィラメント数の違いによるものと考えている。CF-Tの濡れ張力は、プラズマ処理時間0.3ks程度までは変化しなかったが、0.6ksおよび0.9ks間処理品では、直線的に増大した。このことは、プラズマ処理によって炭素繊維表面に残っているサイジング剤が除去され、その後、水に対しての濡れ性が高くなることを示しているのであろう。一方、CF-Mでは、処理時間が長くなっても濡れ張力は変化しなかった。

酸素プラズマ処理によって炭素繊維の水に対する濡れ性が向上する理由は、(1) サイジング剤の除去、(2) 炭素繊維表面への含酸素基の導入、(3) ラジカル濃度の増大などである⁵⁾。本実験においても、(2) 項の含酸素基の形成を確認するため、プラズマ処理したCF-T(0.2g)を21.6ks間、純水100ml中に浸漬し、浸漬液のpHを測定した。その際のpHは5.7であった。浸漬液は酸性になっており、酸素プラズマ処理によって含酸素基が導入されたと考えられる。この点をさらに詳細に検討するため、プラズマ処理前後の炭素繊維をXPSによって表面分析した。プラズマ処理前のO/C値は、CF-Tで0.061、CF-Mで0.035であった。それに対し、プラズマ処理(0.9ks)した場合のO/C値は前者では0.064、後者では0.037であり、プラズマ処理によっていずれの場合もわずかに増大した。C_{1s}ピークのナローズペクトルを図8-4に示す。プラズマ処理前のスペクトルは炭素繊維の種類にかかわらず、284.4eVにC-C結合、285.8eVにC-O結合、288.6eVにC=O結合に起因するピークがみられた。プラズマ処理を行った場合、CF-TではC=O結合に起因するピークの増大が認められた⁶⁾。

炭素繊維の結晶構造は、熱処理温度によって影響される。一般的に炭素繊維は、熱処理温度が高くなるにつれて、層平面の広がり、積層数は大きくなる。したがって、CF-MのほうがCF-Tよりも熱処理温度が高いことから、結晶性も高くなっている。プラズマによる処理効果は、炭素繊維表面上に形成される官能基の種類と量、そして残存しているラジカル量に関係する。炭素繊維が親水性に改質される理由は、含酸素基の形成にある。プラズマ処理によって含酸素基が形成されるのは、炭素の六角網目状構造の末端炭素であり、平面状炭素には形成されないと考えられる。末端炭素量は、CF-Tの方がCF-Mよりも多いことから、CF-Tでは、プラズマ処理によって含酸素基が形成され、本実験のような差が生じたのであろう。

本装置を用い、3.6ks間プラズマ処理したCF-Tの表面状況をSEMで観察した。未処理品と比べると、炭素繊維表面上の凹凸、エッチングの様子、直径変

化などは認められなかった。したがって、直流グロー放電プラズマによる損傷はほとんどないといえる。

高周波プラズマによる炭素繊維の表面改質の場合には数十Wの電力が投入されており、炭素繊維フィラメントの直径は、酸化消耗によって減少することが観察されている。この差違はプラズマ発生用電力の違いによるものと考えている。本実験の場合には炭素繊維の電位を制御するため回路中に5k Ω の抵抗を接続しているので、炭素繊維束の表面改質に寄与しているプラズマ電力はシャープペン用芯の場合よりさらに少なく1W以下と推定される。

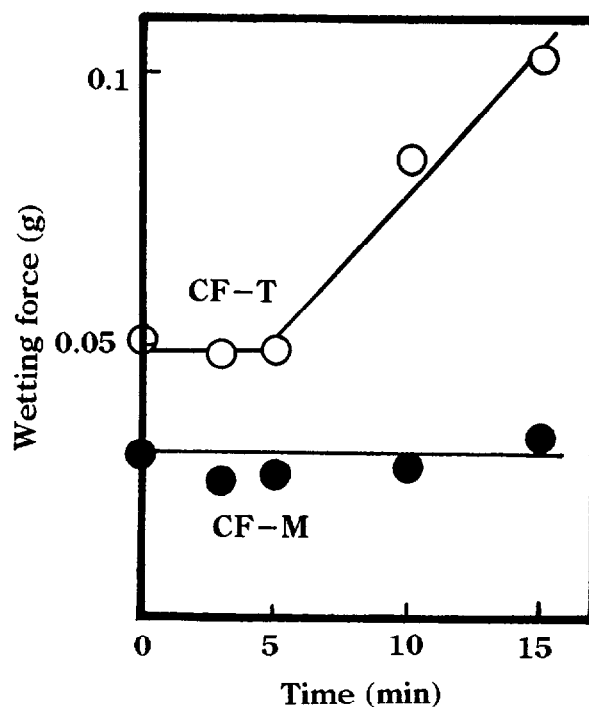


図 8-3 濡れ張力の変化

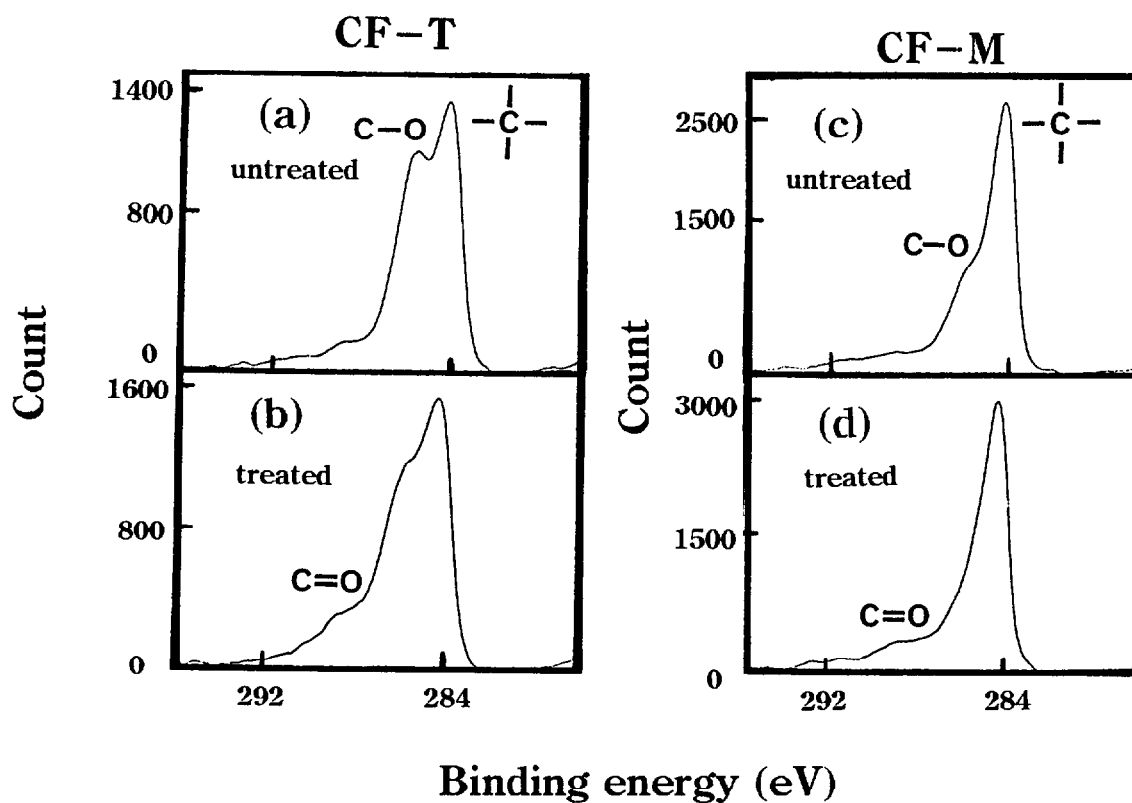


図 8-4 炭素繊維表面の XPS スペクトル

8. 5 小物金属焼結材用プラズマ窒化装置の開発

機械部品の表面硬化法のひとつに窒化法がある。窒化法は疲労強度の向上にきわめて有効であり、ガス窒化、プラズマ窒化などが行われている。プラズマ窒化法は、窒素ガスを含む低圧の雰囲気中で、被処理品を陰極としてグロー放電を発生させて窒化する方法である^{7~8)}。ガス窒化法よりも短時間で処理されるなどの利点があるが、小物の焼結部品に適用されるまでには至っていない。その理由は、焼結品においてはより安価に窒化処理できることが要求されるからである。

本研究は、(1) 一般にプラズマ窒化処理では陽極を炉壁とし陰極に負電圧を印加してグロー放電を発生させているが、被処理品は陰極上におかれるので、被処理品の搬送装置を電氣的に絶縁する必要がある装置構造が複雑となる、(2) 補助の陰極を用いてホローカソード放電を発生させ、処理時間を短縮できるとする報告⁹⁾がある、という2点に着目して、小物の焼結品の搬送が容易であり、しかも窒化処理を迅速に行うための装置開発を目的としている。本実験で試作する装置は、陽極印加方式で、接地したステンレス鋼製円筒の内部にホローカソード放電を発生させて被処理品を窒化することが特徴である。

8. 6 実験方法

8. 6. 1 装置の構成

試作装置は、図8-5(a)に示すように、リング状の陽極と、その下部に設置したホローカソード放電の陰極として作用するステンレス鋼製円筒から構成した。ステンレス鋼製円筒は被処理品を入れるバスケットの役割を果たすので以下ではバスケットと称する。被処理品は、このバスケット内に置く。バスケットは鉄線で吊り下げ、装置本体とは電氣的に絶縁したが装置外で接地した。本実験では内径の異なる2種類のバスケットについて調べた。実験に使用したバスケットの形状および寸法を図8-5(b)に示す。バスケットの底部には、ガスの流れを考慮して直径6mmの穴を設けた。また、直径1mm、深さ2mmの穴をあけ温度測定のためのCA熱電対を取付けた。装置の周囲には円筒中心軸方向に磁場を発生させるための電磁コイルを巻いた。

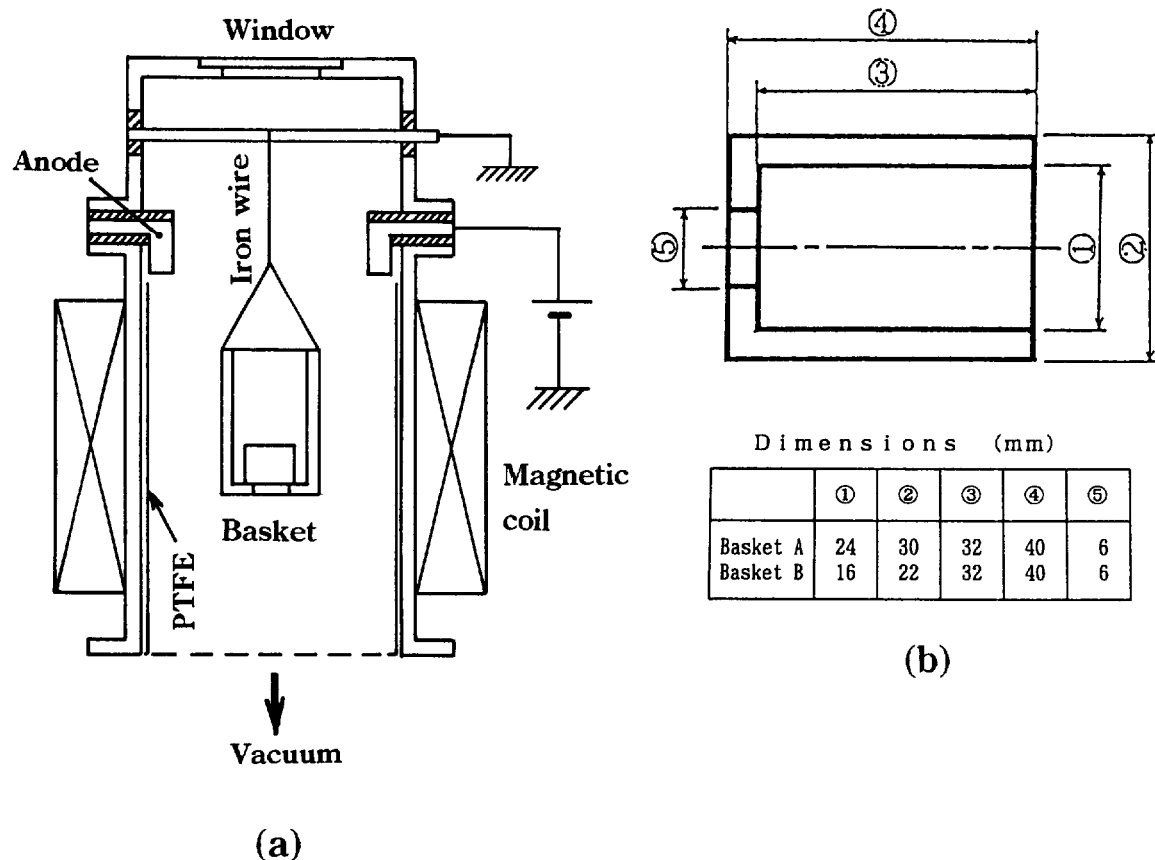


図 8 - 5 小物金属焼結材用プラズマ窒化装置の概要
(a) 装置の全体図 (b) バスケットの寸法

8. 6. 2 放電の観察

バスケットの内径とガス圧の間の条件が適切¹⁰⁾であると、ホローカソード放電がバスケット内部で発生する。ホローカソード放電が発生した場合には、ホローカソード電極内部で極めて強い発光が生じる。そこで、ホローカソード放電の発生を確認するため、2種類のバスケットについて、被処理品を入れない状態で内部の発光の様子を観察し、さらに、放電時の圧力を変えた場合の放電電流の変化を測定した。次に内径24mmのバスケットに焼結歯車（下記の供試材(1)）を入れ、放電時におけるバスケットおよび焼結歯車の温度と、放電電圧、電磁コイル電流との関係を調べた。歯車の温度測定は、歯車の側面に穴をあけCA熱電対を埋め込んで行った。

8. 6. 3 供試材

供試材として、窒化用鋼ではなく次の2種類の焼結部品を用いた。

- (1)焼結歯車（材質：JIS Z2550機械構造部品用焼結 材料SMF3，
ピッチ円直径：10.5mm，歯数：15枚）
- (2)焼結ステンレス鋼円筒部品（材質：SUS304L相当，寸法：内径3mm，
外径11mm，厚さ4.3mm）

これらは成形後，(1)では N_2 および H_2 ガス，(2)では NH_3 を雰囲気ガスとして焼結したものである。なお，窒化に際して特別な前処理を行わなかった。

8. 6. 4 プラズマ窒化処理

手順および処理条件を以下に示す。

- (1)内径24mmのバスケットの内部に被処理品を置いた。
- (2)装置内をロータリポンプで1.3Paに減圧した後， H_2 ガスを39Paまで流量調節バルブにより導入した。
- (3) N_2 ガスを装置内圧力が104Paになるまで導入し，この一定圧でフローさせた。
- (4)陽極に480Vを印加し，ホローカソード放電を発生させた（窒化がより進むよう実験1で測定した範囲よりも電圧を上げた）。
- (5)電磁コイルには4A通電した（この条件下では放電電流は160mAであり，磁場を発生させない場合よりも60mA増加している。バスケット付近の磁場を別途測定したところ， $2.8 \times 10^{-2} T$ であった）。
- (6)処理時間はいずれも10.8ksとした。バスケットの温度は約780Kであった。
- (7)処理後は，ガスフローをやめて装置内をロータリポンプで真空引きしたまま放置して徐冷した。

8. 6. 5 硬さ測定と組織観察

窒化の状態を調べるためマイクロビッカース硬さ測定を行った。供試材をサンドペーパーで1mmほど研削し，供試材端面から同一深さの位置で硬さを10回測定して平均値をその場所の硬さとした。また化合物層の確認と窒化層の深さ分布を調べるため顕微鏡組織観察を行った。腐食には，歯車では5%Nital液を，焼結ステンレス鋼円筒部品では王水＋塩化第一銅飽和溶液を用いた。

8. 7 実験結果および考察

8. 7. 1 ホローカソード放電の発生

内径24mmのバスケットを設置して N_2 ガスを133Paまで導入した後、陽極に400V印加すると、バスケット内部で窒素ガス特有の桃色をした強い発光が見られた。バスケット外周にも発光が認められたが、その発光強度は弱いものであった。装置の外周に巻いた電磁コイルの電流を増加させると、バスケット外周の発光強度は増加した。バスケット内部では発光強度の変化は確認されなかった。次に装置内の N_2 ガス圧を徐々に増加させ、ふたたび減少させた場合の放電電流の変化を調べた。結果を図8-6に示す。8Pa付近で放電電流の急激な増加傾向がみられ、それよりやや圧力が高くなっても増加しない傾向がみられた。これらの傾向は内径16mmのバスケットでも同様に観察された。これらの結果はグロー放電のみの場合と様子が異なる。そこで、ガス圧がおよそ10Paより高い場合にはバスケット内部でホローカソード放電が起こり、バスケット外周ではグロー放電が起こると結論した。

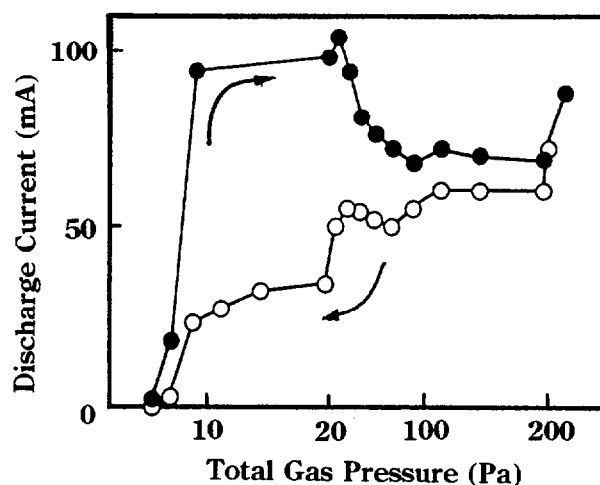


図8-6 ガス圧力を変化させたときの放電電流の変化

8. 7. 2 バスケットと被処理品の温度

放電時におけるバスケットおよび焼結歯車の温度と、放電電圧、電磁コイル電流との関係を調べた結果を図8-7に示す。放電電圧を増加させるとバスケットおよび歯車の温度はともに増加し、歯車の温度はバスケットの温度よりいずれの場合も100K程度高かった。また、電磁コイルに4A通電した場合には、焼結歯車の温度上昇が著しく、窒化処理に必要な770K程度にできることがわかった。バスケットは、向かい合った壁面の存在によって内部の輻射損失を減らす効果があると考えられる。そこで、バスケット外周に発生しているグロー放電が磁場によって強められ、バスケットをより高温まで加熱するため被処理品の温度が上昇したと考えられる。

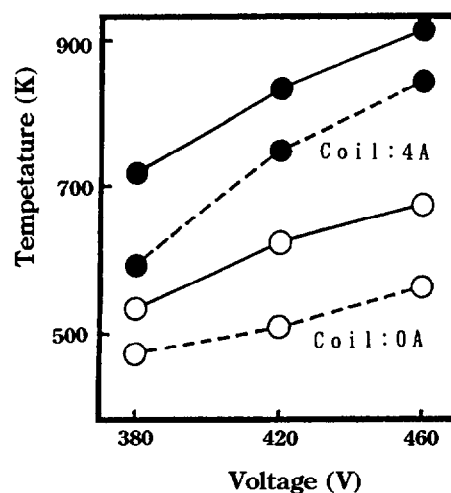


図8-7 焼結材および
バスケットの温度

8. 7. 3 窒化層の検討

窒化処理後の焼結材の表面は、焼結歯車および焼結ステンレス鋼円筒部品とも窒化処理特有の灰色をしていた。焼結歯車の硬さ測定結果を図8-8に示す。表面から0.5mm付近まで硬さの上昇が認められた。炭素鋼粉の焼結品であるので、窒素の固溶強化による硬さの上昇と考えられる¹¹⁾。顕微鏡組織観察から、図8-9に示すように4 μ m程度の厚さの層が確認された。未処理品ではこのような層はまったく認められなかった。そこで、この層を化合物層と判断した。化合物層は、窒化処理において通常最表面に存在する数 μ mの層であり、その下の拡散層においても母材より硬い。これらのことから、焼結歯車は窒化されたと結論した。焼結ステンレス鋼円筒では表面から0.1mmほどの深さでHv250程度の硬さであり、未処理品と大差なかった。そこで、最表面から0.01mmの位置でヌープ硬さ測定を行った。この際、圧子の長手方向を円筒表面に平行にした。10回の平均値でHk815が得られた。中心部では約Hk310であったことから硬さの上昇が確認できた。顕微鏡組織観察からは、図8-10に示すように2 μ m程度の厚さの化合物層あるいは窒化層と考えられる層が観察された。焼結歯車の場合と比べごく最表面付近しか窒化されていないと推定されるが、窒化深さは

合金元素によって変わり，被処理品がクロムを含む場合には浅くなる^{11~12)} という報告と矛盾しない．以上の結果から，焼結ステンレス鋼部品でも長時間処理すれば窒化可能であると考えられる．焼結品の表面は薄い酸化物層で覆われており，窒素の浸入の妨げとなる．

特にステンレス鋼の場合には表面が酸化クロムの被膜で覆われているので窒化しにくいと推測される．試みに焼結ステンレス鋼円筒をバスケット内に置き，水素ガスのみで放電させ20分間処理したところ，円筒表面はきれいな金属光沢を呈し，焼結したままの表面状態とは著しく異なっていた．このことから，プラズマ窒化に際し水素ガスを混合することで表面の酸化物層が有効に還元除去されたと考えられる．

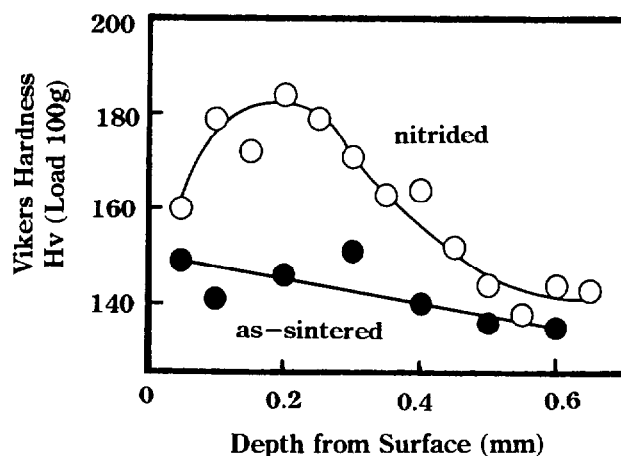


図 8 - 8 被処理品表面からの深さによる硬さの変化

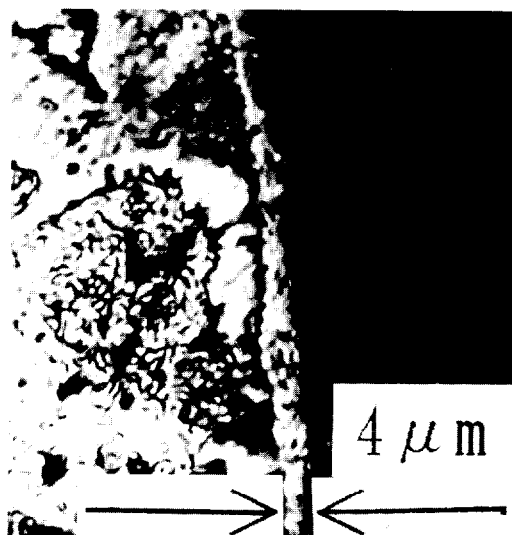


図 8 - 9 焼結歯車の窒化状況

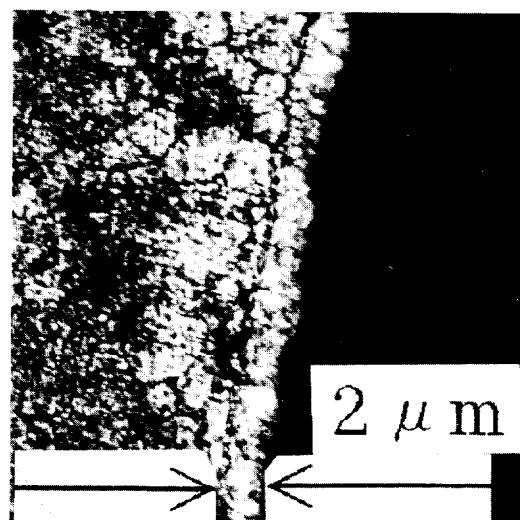


図 8 - 10
焼結ステンレス炭素鋼
の窒化状況

8. 8 結 言

陽極印加方式を採用した新しい構造の炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置および小物金属焼結材用プラズマ窒化装置を試作し，装置の基本的性能を調べた．主な研究結果を以下に述べる．

- (1) いずれの装置も陽極印加方式を採用することで装置構造が単純化でき，装置の製造コストを著しく低減できることが分かった．
- (2) 陽極印加方式を採用すると，直流グロー放電を利用しているのもかわらず，いずれの装置でも接地電位の導電性基材にプラズマ処理できることを明らかにした．
- (3) 炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置では，改質に寄与する電力は数W程度であるが，このような微小電力でもPAN系高強度炭素繊維表面は改質されることを明らかにした．
- (4) 小物金属焼結材用プラズマ窒化装置では，ホローカソード放電による窒素プラズマで炭素鋼粉およびステンレス鋼粉焼結品のいずれも窒化できることを明らかにした．
- (5) いずれの試作装置も内部電極方式であり，電極表面のスパッタによって基材表面の汚染が懸念されるが，投入電力が小さいことから，基材表面の汚染の影響は少ないことが示唆された．

第8章参考文献

- 1) M.H.Jacobs: Surface and Coatings Technology, **29**(1986)221-237.
- 2) 進藤昭雄: 炭素 No.140(1989)296-305.
- 3) J.P.Rocher, J.M.Quenisset and R.Naslain: J.Mater.Sci.Lett., **4**(1985)1527-1529.
- 4) 大手丈夫, 清水敬祐, 小島 昭, 古川 茂, 大谷杉郎: 炭素 No.156(1993)2-9.
- 5) 小島 昭, 大谷杉郎, 林 徳弘, 大手丈夫: 炭素 No.140(1989)261-267.
- 6) National Institute of Standards and Technology(NIST): Standard Reference Database 20, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 1.0.

- 7) 曾根匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, 40(1976)908-914.
- 8) 明石和夫: 金属表面技術, 39(1988)354-374.
- 9) 松田福久, 中田一博, 眞喜志隆: 溶接学会全国大会講演概要集,
第39集, (1989)138-139.
- 10) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編: 放電ハンドブック改訂
新版, (1974)p133.
- 11) 高瀬孝夫, 中村康彦, 住友 誠, 喜多 清, 苧野兵衛:
日本金属学会誌, 40(1976)663-669.
- 12) 高瀬孝夫, 浅村 均, 山中久彦: 鉄と鋼, 42(1956)773-775.

第 9 章 結 論

9. 1 本研究の結論

本研究は、細線状基板への連続的被覆に適した円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の開発とその応用について述べたものである。装置構造の簡略化および成膜速度の向上などをねらいとして、陽極印加方式の採用、局所的磁場の印加などの設計指針を設定した。この設計指針にもとづき実際に装置を設計・製作して実験を行った。本研究で得られた主な成果を以下に述べる。

第2章では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の基本的な電極構造について検討し、実際に装置を製作して基本的性能を調べた。

300V程度の低い放電電圧でおよそ1Aの放電電流が得られ、しかも陰極表面を衝撃する正イオンの最大密度が約 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ であったことから、細線状基板に長時間安定して高速な成膜が可能であることがわかった。また、導電性基板を接地した際に基板を衝撃する正イオン量を評価する目的で、基板からアースに向かって流れる電流を測定した結果、直径0.5mmのコンスタンタン線あるいは鉄線を基板とした場合およそ10mA程度のバイアス電流が得られたことから、バイアス用電源を使用せずにバイアススパッタと同様な効果が得られることが示唆された。

第3章では、金属被膜形成に及ぼすイオン衝撃効果を被膜の内部構造および密着性の観点から調べた。

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で細線状基板に数 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成膜速度で金属被膜を形成できることを実証した。また、基板へのイオン衝撃効果は、スパッタ膜の内部構造モデルにおける基板温度上昇、およびアルゴンガス圧力の低下に対応しており、イオン衝撃効果を利用すると、Zone T領域の緻密な金属被膜を形成できることを明らかにした。さらに、金属被膜の延性および密着性が被膜の破面観察および曲げ試験による剝離観察から評価でき、被膜の密着性はイオン衝撃効果で十分に改善できることを明らかにした。

第4章では、絶縁性基板の場合にイオン衝撃効果を増大させる方式として、陽極の直流電力に高周波電力を重ねる方式について検討した。

陽極印加方式を採用している円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置では、陽極の直流電力に高周波を重ねる方式が、イオン衝撃効果を増大すること、および装置の設計上で簡単であることから、高周波を重ねる方式が最適であることを明らかにした。また、直流電力の20%程度の高周波電力を重ねることによって、1Pa以下の低アルゴンガス圧力下でも成膜できることから、セルフバイアスに起因するイオン衝撃効果と、高速粒子の衝撃効果とを利用できることを明らかにした。さらに、段階的に高周波電力を投入することでこの両者の効果を利用すると2層構造からなる被膜が形成できることから、膜物性を改善できることを明らかにした。

第5章では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で、実際に炭素繊維にアルミニウムを被覆することによって繊維束へ成膜するための技術的な検討を行い、さらにアルミニウム被覆炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性を調べた。

開織していた炭素繊維束周辺のモノフィラメントの全周に均一な厚さで被膜が形成できたことから、本質的には炭素繊維にアルミニウム被覆が可能であることが分かった。しかし実用化する場合には炭素繊維束を開織する必要がある、この点に関しての工夫がさらに必要であった。また、アルミニウムを炭素繊維に被覆すると、炭素繊維と熔融アルミニウムとの濡れ性が著しく向上することから、スパッタによるアルミニウム被覆法は、炭素繊維強化アルミニウム複合材料の作製法に適することが示唆された。

第6章では、円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で基板へのイオン衝撃効果を増大できる陰極形状について考察し、さらに実際に装置を製作して被膜の内部構造および密着性の観点から陰極形状の変更による効果について調べた。

陰極形状を円筒形から円錐形に変更すると著しく大きなバイアス電流が流れたことから、円筒・円錐形陰極で大きなイオン衝撃効果が得られることを実証した。円錐形陰極と円筒・円錐形陰極を比較すると、放電の安定性および成膜速度の点で、円筒・円錐形陰極が優れていた。円筒・円錐形陰極を使用した場合、電気抵抗を介して導電性基板を接地する方法で基板へのイオン衝撃効果を調節できることから、延性に富みしかも密着性の良いチタン被膜を形成できる

ことを明らかにした。また、被覆線を曲げた際に生じる隣接した二つの割れ（亀裂）の間の間隔を測定し、ワイブルプロットを用いてその最大値を求める方法で被膜の密着性が半定量的に評価できることを明らかにした。

第7章では、円筒形陰極を使用した場合の射影効果の強調法について考察し、具体的に射影効果の影響が強く表れたポーラスなチタン薄膜の形成を試みた。

円筒形陰極ではスパッタ粒子がガス化した後拡散して基板に付着することから、射影効果を増大させるためには、高アルゴンガス圧力下で成膜することが有効であることを明らかにした。また、12Pa程度の高アルゴンガス圧下で成膜したチタン膜は著しくポーラスで、柱状結晶粒間に隙間が存在する特異な内部構造を持つことを見出した。さらに、この特異な構造を持つポーラスなチタン膜を酸化して得られる酸化チタン膜は著しく表面積が大きいことから、湿度センサーなどへの応用が期待できることが示唆された。

第8章では、陽極印加方式を採用した炭素繊維束の連続表面改質用プラズマ発生装置および小物金属焼結材用プラズマ窒化装置を試作し、装置設計の立場から陽極印加方式の利点について検討した。

いずれの装置も陽極印加方式を採用することで装置構造が単純化でき、装置の製造コストを著しく低減できることが分かった。また、陽極印加方式を採用すると、直流グロー放電を利用しているのにもかかわらず、いずれの装置でも接地電位の導電性基材にプラズマ処理できることを明らかにした。

9. 2 今後の課題

本研究で開発した円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置の主な特徴を図9-1に、平板マグネトロンスパッタ装置、およびCylindrical Hollow Magnetronと比較して示す。円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置は、細線状基板の連続成膜に適し、しかも、装置構造が簡略化されている点、および基板へのイオン衝撃効果が大きいなどの点で従来の装置よりも優れている。

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置で成膜する際に緻密で密着性が良いことが要求される場合には、基板の導電性の有無からイオン衝撃効果の利用法（①基板を接地する、②円筒・円錐形陰極の使用、または③高周波重畳方式）

を選択し、その後、さらに詳細な成膜条件を設定する必要がある。

円筒陰極型マグネトロンスパッタ装置は、細線状基板への成膜に応用面が限定されるが、利用分野は多方面にわたることから具体的な個々の分野での詳細な検討が今後とも必要である。本研究で得られた成果はその際に有効に活用できるものと考えている。

スパッタ装置で利用されているグロー放電は、一对の陽極・陰極を低ガス圧中に置くことによって容易に発生できるので、スパッタ装置の電極の形状・構造には原理的な制約はない。しかし、実際に応用する場面ではそれぞれの応用面に適した電極構造・形状が存在する。電極の形状・構造に関する最近の研究では、本研究の他に、例えば山下らのコイル状陰極を用いたスパッタ装置の試作研究¹⁾などがある。スパッタ成膜法を多方面に有効に利用するためには、電極の構造・形状に関する研究を今後も継続する必要があるだろう。

項 目	平板マグネ ترون	Cylindrical Hollow	円筒陰極型	
			円筒	円筒・円錐
装置構造	複雑	複雑	単純	単純
陽極	真空容器壁	2個	2個	1個
電圧印加	陰極	陰極	陽極	陽極
成膜速度	高速	高速	高速	高速
プラズマ の均一性	不均一	均一	不均一	不均一
細線への 成膜	不適	適	適	適
連続成膜	可	不可	可	可
イオン 衝撃	少	少	少～大	大

図 9 - 1 従来のスパッタ装置との比較

第 9 章 参考文献

- 1) 山下睦夫，加々見丈二：真空，**39**(1996)57-64.

謝 辞

本論文は、筆者が1985年度内地研究員として東京工業大学工学部金属工学科物理冶金講座に留学して以来のスパッタ成膜に関する研究をまとめたものです。

東京工業大学入戸野修教授には、内地研究員として受け入れていただきてから現在まで、長年にわたりご指導いただきました。また、論文をまとめるにあたり適切なご指導をいただきました。厚く感謝の意を表します。

東京工業大学佐藤 駿教授、中村吉男助教授、須佐匡裕助教授、竹山雅夫助教授には、貴重な時間をさいて論文の査読をしていただき、ご指導とご助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

群馬工業高等専門学校への採用から始まり、東京工業大学への内地留学の機会まで作っていただいた、群馬工業高等専門学校の（故）池上充庸名誉教授には公私ともにたいへんお世話になりました。心より御礼申し上げます。

群馬工業高等専門学校物質工学科小島昭教授には、本研究を進める過程で適切なご指導をいただきました。厚く御礼申し上げます。

群馬工業高等専門学校の桑形昭正校長、一般科田畑勉教授および機械工学科の皆様方にはあたたかい励ましをいただきました。また、機械工学科の桜井美恵子技官には実験に、機械工場の技官諸氏には実験装置の製作に、たいへんご助力いただきました。厚く御礼申し上げます。

研 究 業 績

1. 本研究に関係した論文

- 1) 金子忠夫, 飯田美恵子, 小島 昭, 大谷杉郎: 円筒型スパッタ装置の試作と細棒状炭素材へのアルミニウム薄膜コーティング,
炭素, No.159(1993)197-201.
- 2) 金子忠夫, 飯田美恵子, 小島 昭, 大谷杉郎: 円筒型スパッタ装置による炭素繊維へのアルミニウム薄膜コーティング,
炭素, No.159(1993)202-206.
- 3) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 新型円筒マグネトロンスパッタ装置による被膜の構造, 真空, 36(1993)918-923.
- 4) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 円筒マグネトロンスパッタ装置による純銅線へのチタン被覆, 真空, 37(1994)639-643.
- 5) 金子忠夫, 桜井美恵子: 円錐形ターゲットを用いた線材被覆用直流スパッタ装置の試作, 群馬高専レビュー, 第13号(1994)21-25.
- 6) 金子忠夫, 桜井美恵子, 小島 昭, 大谷杉郎: 直流グロー放電プラズマによる炭素繊維束の連続表面改質, 炭素, No.162(1994)92-95.
- 7) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 円筒マグネトロンスパッタ装置によるチタン及び β チタン合金被覆の破面観察, 真空, 38(1995)702-707.
- 8) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 円筒マグネトロンスパッタ装置の電極構造の改良, 真空, 38(1995)714-717.
- 9) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修, 清水 浩: ホローカソード放電による金属焼結材のプラズマ窒化, 粉体および粉末冶金,
第42巻2号(1995)245-248.
- 10) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 高周波重畳円筒マグネトロンスパッタ装置で成膜したチタン薄膜の特徴, 真空, 39(1996)15-19.
- 11) 金子忠夫, 岩崎貴志, 桜井美恵子: 円筒マグネトロンスパッタ装置で成膜した黒色のチタン薄膜の構造, 真空, 39(1996)383-388.
- 12) Tadao Kaneko and Osamu Nittono : Improved design of inverted magnetrons used for deposition of thin films on wires,
Surface and Coatings Technology, 90(1997)268-274.

- 1 3) Tadao Kaneko and Osamu Nittono : Microstructure of porous titanium dioxide films prepared by air-oxidizing pure titanium films, Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing(PRICM 3), Honolulu,Hawaii,1998,Proceeding, P2557-2562.

2. スパッタ成膜法に関係したその他の論文

- 1 4) Tadao Kaneko, Sheng Kai Gong and Osamu Nittono : Lattice spacings of Fe films deposited by facing targets type sputtering, Transactions of the Japan Institute of Metals, 27(1986)241-246.
- 1 5) 金子忠夫, 入戸野 修: X線回折によるスパッタ膜の三次元応力測定についての一考察, 群馬高専レビュー, 第8号(1989)5-9.
- 1 6) 入戸野 修, 金子忠夫: 薄膜の応力とその物理冶金学的現象への影響, 日本金属学会会報, 29(1990)235-239.
- 1 7) 金子忠夫: 高真空蒸着, CVD, スパッタ法を用いた機能皮膜被覆研究, 大阪大学溶接工学研究所共同研究報告, 1990年度, p26-27.
- 1 8) 金子忠夫, 桜井美恵子, 入戸野 修: 直流マグネトロンスパッターによる装飾用TiNコーティング, 群馬高専レビュー, 第11号(1992)5-10.

3. その他の論文

- 1 9) 呉屋充庸, 大崎展靖, 金子忠夫: X線ステレオグラフィーにおける座標決定, 日本測量調査技術協会誌, 15巻5号(1981)32-39.
- 2 0) 呉屋充庸, 金子忠夫: X線ステレオグラフィーにおける最小二乗法, 群馬工業高等専門学校研究報告, 第15号(1982)99-106.
- 2 1) 呉屋充庸, 三浦定俊, 金子忠夫, 石川陸郎: X線解析写真測定の文化財への応用について(地獄門への応用), 東京国立文化財研究所発行, 保存科学, 第22号(1983)29-38.
- 2 2) 呉屋充庸, 岡部 央, 金子忠夫: 群馬県下の古彫刻調査(その1) 古文化財の科学, 28(1983)10-19.
- 2 3) 呉屋充庸, 三浦定俊, 大崎展靖, 金子忠夫: X線フィルムの青銅と檜材に対する濃度特性, 古文化財の科学, 28(1983)28-37.

- 2 4) Tadao Kaneko, Sheng Kai Gong and Osamu Nittono : A New Least-squares Method for Determination of Lattice Parameters from Powder X-ray Diffraction Data, Transactions of the Japan Institute of Metals, 28(1987)95-101.
- 2 5) 金子忠夫, 田島隆史, 入戸野 修, 桜井美恵子 : X線粉末回折における教育用データ処理プログラムの開発, 群馬高専レビュー, 第12号(1994)45-50.
- 2 6) 桜井美恵子, 金子忠夫 : 低真空蒸着による酸化タングステン薄膜のSEM観察, 群馬高専レビュー, 第13号(1995)45-48.