



T. Ikehata

# 先進プラズマイオンプロセスによる高機能 コーティング皮膜の形成技術

池畑 隆\*

## 1. はじめに

プラズマイオンプロセスとは、プラズマに浸された基材と励起分子や分子イオンとの表面反応により被膜を形成する、いわゆるプラズマプロセスにイオンのエネルギー制御を組み合わせた技術である。イオンエネルギーが数十 eV 以下の範囲では、入射イオンが基材表面にとどまる確率が大きく、皮膜が形成される。イオンエネルギーが数百 eV から数十 keV の範囲では、入射イオンによって基材表面近傍の原子がはじき飛ばされるイオンスパッタリングが支配的となり、基材表面が削られる。イオンエネルギーが数十 keV 以上では、イオンが基材の深部にとどまり、不純物として基材の物性を変化させる。これはイオン注入と呼ばれる。

プラズマイオンプロセスの応用に工具や金型の表面に硬質の保護膜を形成するハードコーティングがある。皮膜の緻密性及び基材との密着性を改善するためにイオンのエネルギー制御が有効であろうと期待されている。コーティング被膜は、耐摩耗性、耐焼き付き性、基材との密着性に優れた上、高圧縮負荷に対して十分な耐久性が必要である。同時に高い仕上がり精度（ネットシェイプ）の要請から、薄い皮膜が理想とされる。さらに熱ひずみを避けるために低温で成膜できるものが望ましい。しかし、これらの要求を同時に満足できる技術はない。たとえば、図1に説明するように、現在主流のコーティング法に熱CVD法とPVD法があるが、熱CVD法は、1000°C程度の高温下で傾斜層を有する密着性に優れたコーティング被膜を形成できる。しかし高温のため、金型に熱歪みを生じ、再加工、再熱処理が必要になる場合がある。一方、PVD法は、400-500°Cと比較的低温のプロセスなので熱歪みを生じないが、傾斜層を形成しないので被膜の付着力が小さい。被膜の付まわりも悪い。プラズマイオンプロセス法は、傾斜層を有する

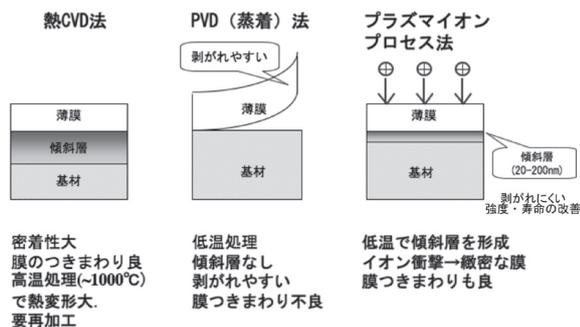


図1 コーティング法の比較

密着性に優れた被膜を低温下で形成できる可能性があるため、精力的に研究されてきたが、傾斜層が薄いことやコストの問題から、ブレイクするまでには至っていないように思われる。傾斜層が薄いことは、リードフレーム用超硬パンチのような超小型金型ではむしろプラスに働くので、適材適所でコーティング法を選ぶことが重要である。

プラズマイオンプロセスのもう一つの特徴は、イオンがプラズマと基材との間に形成されるシース、厳密にはイオンシースで加速されることである。したがって、シースを制御することによってプラズマイオンプロセスに新機能を持ち込むことができる。本報告では、まずシースの形成の基本について述べ、つづいて著者らが提案し表面処理への応用検討している、正プラズマバイアス法を紹介する。

## 2. イオンシースの形成

### 2.1 プラズマ容器壁に形成されるイオンシース

図2のように、接地電位(0V)の真空容器内に密度  $n_e = n_i = n$  の中性プラズマを満たしたとする。電子とイオンは熱運動しており、電子の質量を  $m$ 、温度を  $T_e$ 、イオンの質量を  $M$ 、温度を  $T_i$  とすると、電子とイオンの熱平均速度は、 $\langle v_e \rangle = \sqrt{8kT_e/m}$ 、 $\langle v_i \rangle = \sqrt{8kT_i/M}$  と表される。  $k = 1.38 \times 10^{-27} \text{J/K}$  はボルツマン定数である。通常  $\langle v_e \rangle \gg \langle v_i \rangle$  であり、電子の方が圧倒的に速く動くので、はじめプラズマから電子が失われ、イオンが取り残されてプラズマが正に帯電する。するとプラズマと容器壁との間に局所電界が発生し、これは電子をプラズマ内に引き戻し、イオンの損失を助長するように作用する。定常状態で正味の電流  $i = i_e + i_i$  がゼロの場合のみプラズマの電気的中性が維持される。こうした容器壁への電子とイオンの流出を両極性拡散、このときのプラズマの電位をプラズマ電位  $V_p$  という。容器壁前面の電子を反射する領域（薄い層状の領域）は、イオン電荷によって正に帯電

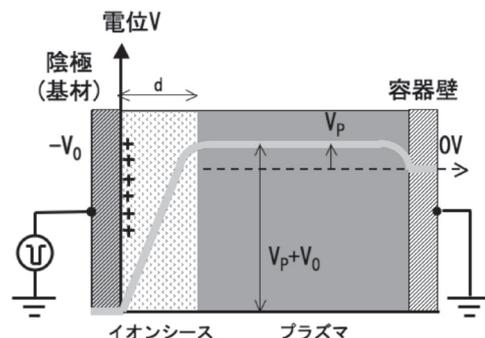


図2 プラズマ内のイオンシースの形成と電位分布

\*茨城大学大学院理工学研究科 応用粒子線科学専攻 教授

しており、プラズマとは異なる領域となる。この領域をイオンシースという。\$V\_p\$ は次式で与えられる

$$V_p = \frac{kT_e}{2e} \left\{ 1 + \ln \left( \frac{M}{2\pi m} \right) \right\} \quad (1)$$

プラズマ電位は電子温度に比例し、水素プラズマでは電子温度の電圧換算値 \$kT\_e/e\$ の3.3倍、窒素プラズマ (N2+) で4.5倍、アルゴンプラズマで5.2倍となる。

### 2.2 負バイアスされた基材に形成されるイオンシース

プラズマ中に基材を浸し、負バイアス電圧 \$-V\_0\$ (\$V\_0 > 0\$) を加えた場合のイオンシースについて考える。プラズマから見て基材の電位は \$-V\_0\$ (\$V\_0 > V\_p\$) であるので、イオンシース内で残留ガス分子と衝突することがなければ、正イオンは最大エネルギー \$e(V\_0 > V\_p)\$ を持って基材表面に入射する。このイオンが基材のプラズマイオンプロセスに利用される。\$V\_0 \gg V\_p\$ の範囲であればイオンエネルギーはバイアス電圧 \$V\_0\$ で制御できる。残留ガス分子との衝突が無視できるシースを無衝突イオンシースという。定常状態のイオンシース厚さ \$d\$ は次式で与えられる

$$d = \lambda_D \left[ e(V_0 + V_p) / kT_e \right]^{3/4} \quad (2)$$

ここで、\$\lambda\_D\$ はデバイ長といい、イオンシースの大きさを決定するスケール長である。

$$\begin{aligned} \lambda_D &\equiv (\epsilon_0 kT_e / e^2 n_0)^{1/2} \\ &= 7.4 \times 10^3 \sqrt{T_e [\text{eV}] / n_0 [\text{m}^{-3}]} \cdot \text{m} \end{aligned} \quad (3)$$

(2), (3) 式を用いて、\$n\_0, V\_0\$ を変化させたときの定常イオンシース厚さを計算し図3に示した。

コーティング応用では、成膜速度を上げるために動作ガス圧を高くする傾向があり、その場合にはシースでの衝突が無視できなくなるので注意が必要である。イオンが衝突間に走ることでできる距離の平均値を平均自由行程 \$\lambda\_c\$ という。\$\lambda\_c\$ は次式で表される。

$$\lambda_c = 1 / (\sigma_e n) \sim 10^{-2} / p_0 [\text{Pa}] \cdot \text{m} \quad (4)$$

(4) 式から、\$p\_0 = 10 \text{ Pa}\$ で、\$\lambda\_c \sim 1 \text{ mm}\$、数十 Pa 以上ではシース内での衝突が無視できなくなり、

$$E_i \sim e(V_0 + V_p) (\lambda_c / d) \ll e(V_0 + V_p) \quad (5)$$

とイオンエネルギー \$E\_i\$ が大きく減少してしまうので注意が必要である。換言すれば、プラズマイオンプロセスでは動作ガス圧 \$p\_0\$ を低めにする必要がある。

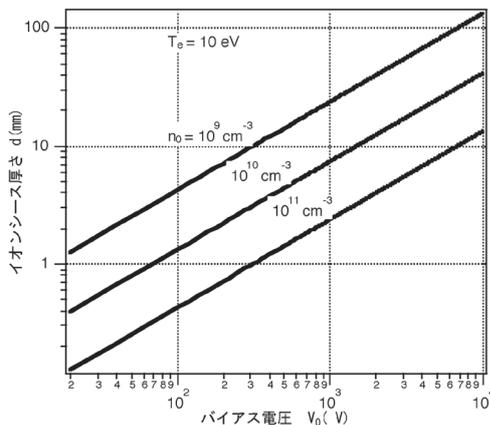


図3 イオンシース厚さ \$d\$ の計算例

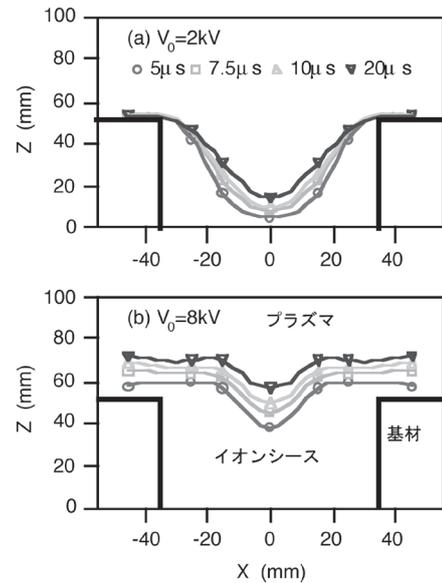


図4 トレンチ内のイオンシースの空間分布と時間変化

### 2.3 イオンシースの3次元形状効果

基材は平板とは限らず、複雑な3次元形状を持つことの方が多い。そのような基材を一様に表面処理するには、イオンシースの厚さと基材のスケール長 \$L\$ (3次元形状を代表する長さ、パイプの直径、トレンチの幅など) の関係が重要である。図4は幅7mmのトレンチ内のシース境界の時間発展を示している。トレンチ基材には(a)-2kVと(b)-8kVのパルス電圧が印加された。-2kVの時にはイオンシースがトレンチ内に入り込み、イオンはトレンチの側面にも入射する。しかし-8kVでは、イオンシースが厚くなり、トレンチ内を満たしてしまふ。したがって、プラズマイオンプロセスにおいてトレンチ内面にイオンを一様に照射できる条件は、\$d \ll L/2\$ である。

## 3. 正プラズマバイアス (PPB) 法

図5に従来のプラズマイオンプロセス法(負バイアス法)と正プラズマバイアス法の概念とバイアス電流を示す。従来法は、接地された真空容器の中でプラズマを發

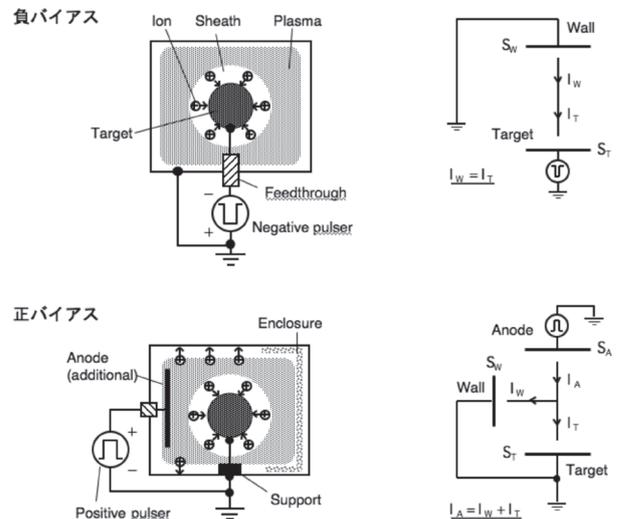


図5 負バイアス法と正バイアス法の比較

生させ、プラズマの中に浸した基材に負バイアス  $-V_0$  を加える。電流は容器壁から基材に流れる。一方、正バイアス法では、プラズマ内に陽極を挿入してプラズマに正バイアス  $+V_0$  を与える。基材は容器と同じ接地電位である。電流は陽極から流れ出し、容器壁と基材に分流する。負バイアスと正バイアス、どちらの場合も基材表面にイオンシースが形成され、イオンシースに全ての電位差  $V_0+V_p$  が加わることは同じである。つまりプラズマイオンプロセスとしての表面処理効果は同じである。では、正プラズマバイアス法のメリットは何なのか。それは、基材が接地電位にあることである。接地電位であれば、

- (a) 基材に回転や平行移動などの機械的操作を与えることが容易になる。そして連続一貫の表面処理プロセスを構築しやすい。
- (b) 基材上または近傍に膜厚計などのプロセスモニターを設置しやすい。
- (c) 温度制御のための加熱・冷却装置を設置しやすい。などのメリットを期待できよう。

正プラズマバイアスは無条件で実現できるわけではない。プラズマに正バイアスを印加するためには陽極の面積  $S_A$  が十分大きくなければならない。陽極面積の条件を理論的に検討した。プラズマに接する容器壁の面積を  $S_W$ 、基材の表面積を  $S_r$ 、陰極面積  $S_K \equiv S_W + S_r$  としたとき、

$$S_A / S_K > 1.5(1 + \gamma)(m / M)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

が導かれる。ここで  $\gamma$  は陰極の 2 次電子放出係数である。たとえば、 $\gamma \approx 0$  のとき (バイアス電圧が数百 V 以下)、アルゴンプラズマでは  $S_A/S_K > 1/180$ 、水素プラズマでは  $S_A/S_K > 1/30$  となる。条件式 (6) の妥当性は、実験によって概ね証明されている。また、面積比  $S_A/S_K$  を大きくするために容器壁の一部を絶縁性包囲体で覆うことも試みられ、式 (6) と矛盾のない結果を得た。

## 4. 正プラズマバイアス法による表面処理実験

### 4.1 実験装置

図 6 (a) に実験装置の内部の写真を示す。真空容器 ( $\Phi 300 \times 300\text{mm}$ ) の内側に正バイアスを印加するためのライナー型陽極が見える。容器壁との距離は 20mm でテフロン碍子により容器から電的に絶縁されている。図 6(b) にライナー型陽極の写真を示す。容器の奥側には直径 50mm の小柄石英ベルジャーに外部ヘリカルアンテナを巻いた ICP プラズマ源が見える。今回、 $\text{Ar}_2\text{N}_2$  マスフローコントローラーを備えたガス導入システムと直径 1 インチのシャッター付 Ti マグネトロンスパッタ装置を設置した (図 6(a) の真空容器内の左手に見える。)。これによって Ti スパッタ用の Ar ガスと窒化、TiN 成膜が必要となる  $\text{N}_2$  ガスの流量を独立に制御可能になり、TiN 硬質コーティングが実施できるようになった。また、窒素イオン注入のためのパルスモジュレータ (15kV/2A/1kHz, ハイデン研究所製) を導入した。

### 4.2 プラズマ発生とイオン加速基礎特性

0.2Pa の Ar ガス中で 40W/140MHz の ICP 放電を行い、電子密度  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  のアルゴンプラズマを発生した。ライナー型陽極に加える正プラズマバイアスを 2kV から

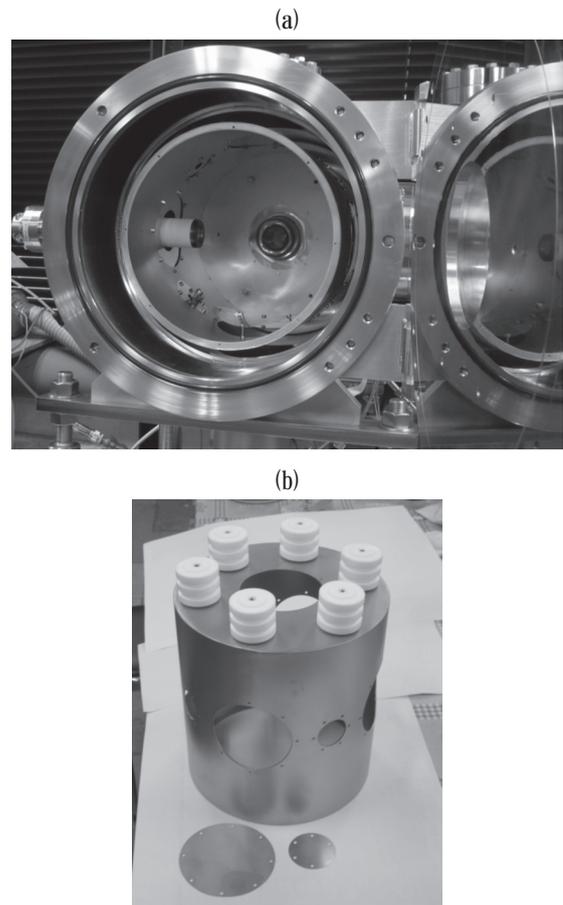


図 6 (a) 真空容器内部。奥側に ICP プラズマ源、左側にマグネトロンスパッタ源。(b) ライナー型陽極とテフロン碍子。

10kV まで変化させて、プラズマ中の電位の変化と接地された基材 (ターゲット) に入射するイオンのエネルギースペクトルを測定した。イオン種は 1 価のアルゴンイオンである。測定結果を図 7 に示す。陽極電圧と共にプラズマ電位とイオンエネルギーが直線的に上昇し、イオンがプラズマと基材との間に形成されるシースの電位差で加速されていることが明白になった。

図 8 (a) は静電偏向エネルギーアナライザーで測定された  $\text{Ar}^+$  イオンのエネルギースペクトル、図 8 (b) は平均イオンエネルギーとプラズマ電位の時間変化を比較したものである。モジュレータ電源電圧は 5kV であ

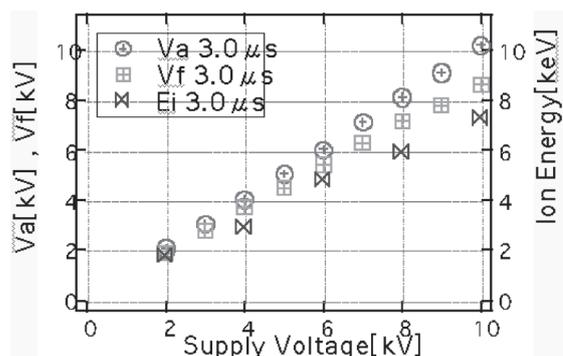


図 7 正プラズマバイアス法における陽極電圧  $V_a$ 、浮遊電位  $V_f$ 、イオンエネルギーの電源電圧依存性

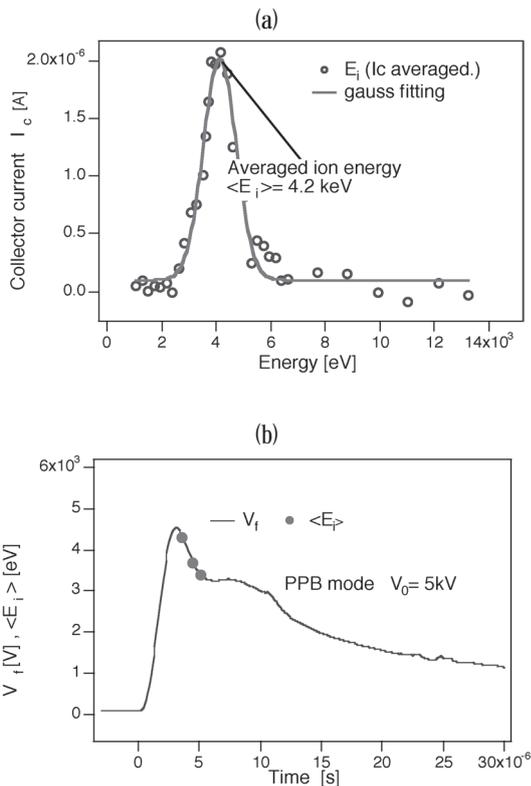


図8 (a) 基材に入射する Ar+ イオンのエネルギースペクトル ( $V_0=5$ keV). (b) Ar+ イオンの平均エネルギーの時間変化とプラズマ浮遊電位  $V_f$  の時間変化の比較.  $V_f$  は基材表面のシーす電圧に等しいので, Ar+ イオンのエネルギーはシーす電圧の時間変化に対応していることがわかる.

る. イオンエネルギーは時間変化するプラズマ電位に追従して変化していることがわかる. このことから正プラズマバイアスによってイオンエネルギーを自由に制御できることが証明された.

#### 4.3 イオン注入による窒化層形成実験

正プラズマバイアス法を用いてシリコン基板に窒素のイオン注入を試みた. 実験条件は, 以下の通りである.

ガス圧	0.5Pa, N <sub>2</sub>
高周波電力	60W/140MHz
プラズマバイアス電圧	10kV/20 $\mu$ s (正パルス)
繰り返し	30Hz
処理時間	50分

シリコン基板内部の元素組成を高分解ラザフォード後方散乱 (RBS) 測定装置 (KOBELCO, HRBS500) で測定した. 結果を図9に示す. 窒素が深さ 3-9nm まで注入されている. 注入ドーズ量は約  $4 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> であった. 理論的には N+ イオンは 13nm の深さまで注入されるはずであるが若干浅い. これはモジュレータの電源電圧は 10kV であるが図7, 図8に見られるように, イオンエネルギーが時間的に変化し, 大部分のイオンは 8keV 程度のエネルギーを持つことと, 大部分が N<sub>2</sub>+ イオンで入射し, 表面で解離して 4keV の N+ と N になっていることが原因と考えられる. また, 表層の酸素 (O) の信号は自然酸化に依るもので, これも今後は, フッ酸処理, スパッタ

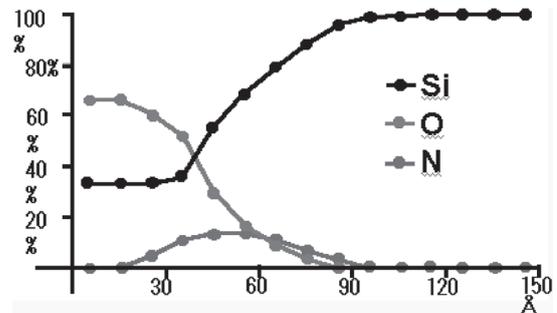


図9 高分解能RBSによるSi基板中の不純物元素濃度の深さ分布. 正プラズマバイアス法により8keV窒素イオンを注入. 酸素の層は自然酸化によるもの.



図10 正プラズマバイアス法によるTiNコーティングの様子. Ar/N<sub>2</sub>混合プラズマ. 基材はSKD11パンチブランクで上部から懸架されている.

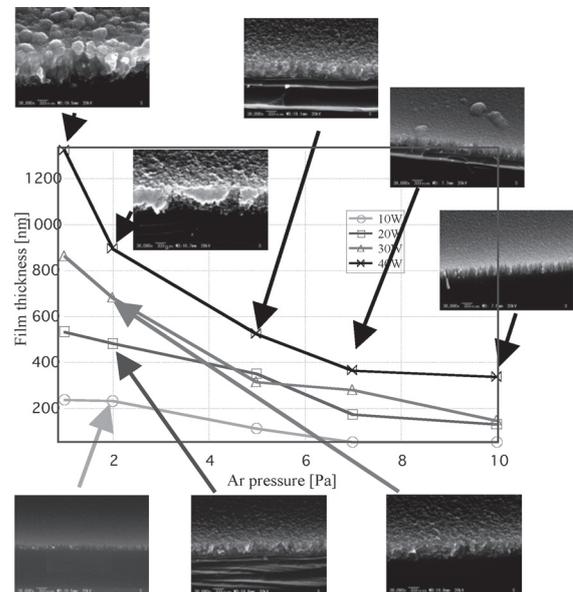


図11 Ar, N<sub>2</sub>混合ガス圧とスパッタ電力を変化させた場合のSiウェーハ上のTiN膜 (成膜時間60分, 距離50mm) のSEM写真と, 段差計で評価した膜厚12 TiNコーティングされたSKD11パンチブランク

処理等で事前のクリーニングが必要と思われる. いずれにしても, 正プラズマバイアス法でもイオン注入, 窒化が可能であることがわかった.

#### 4.4 TiN成膜実験

正プラズマバイアス法を応用して, TiN成膜を試みた. 成膜中の放電プラズマの写真を図10に示す. 図11は動作



図 12 TiN コーティングされた SKD11 パンチブランク

ガス圧とスパッタ電力を変化させた場合の Si ウェーハ上の TiN 膜（成膜時間 60 分，距離 50mm）の電子顕微鏡写真 (SEM) と，段差計で評価した膜厚のデータである．アルゴンと窒素のガス流量比は 20sccm/5sccm 一定とした．成膜速度はスパッタ電力に比例し，圧力に反比例することがわかる．最大成膜速度は 40W, 1Pa のとき 20nm/min である．次に，TiN 膜の破断面の SEM 像を見ると，Ti の粒子 (Ti 原子の集合体，グレイン) サイズが電力と圧力によって敏感に変化し，電力が低く圧力が高いほど，成膜速度は小さいが，粒子が小さく，緻密な膜が形成されている．特に，超小型の工具，金型に  $1\mu\text{m}$  以下の膜厚のコーティングを施す必要がある場合などに有用であろう．

上記の結果から 40W/10Pa の条件で緻密な TiN 膜が 6nm/min の速度で形成できることがわかったので，この条件でパンチ金型である工具鋼 SKD11 にコーティングを施した．Ti 成膜を 60 分，N+ 注入を 30 分行った結果，図 12 に見られるような少し暗い金色の膜が得られた．

## 5. おわりに

硬質コーティングのための先進プラズマイオンプロセス法として，正プラズマバイアス法を提案し，その基礎特性と TiN コーティング実験の概要を報告した．容器内

に設置したライナー型陽極に正パルスバイアスを与え，プラズマ電位を 2kV から 9kV まで変化させることができた．このとき接地された基材表面にシースが形成され，イオンが概ね 2keV から 9keV のエネルギーで基材入射していることがわかった．さらにシリコン基板への窒素イオン注入を試み，RBS 測定で窒素が注入されていることを確認した．

以上の成果は，正プラズマバイアス法が先進コーティング法として利用できることを明らかにするものである．さらに，TiN 皮膜の形成にも成功したが，まだ膜厚が薄く，膜の機械的性質の評価については今後の課題となった．

## 謝辞

本研究をご支援いただいた天田金属加工機械技術振興財団に深く感謝申し上げます．段差計による膜厚測定では，本学の山内智準教授，SEM 観察では (株) キーエンスの藍原氏，そして RBS 測定では広島工業大学の田中武準教授にお世話になりました．付して感謝申し上げます．

## 参考文献

- 1) J.R. Conrad, J. Appl. Phys., 62(1987)777.
- 2) 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会編，プラズマイオンプロセスとその応用，オーム社 (2005) 第 8 章.
- 3) T. Ikehata, K. Shioya, N.Y. Sato, K. Yukimura, Surf. Coat. Technol., 186 (2004)209.
- 4) T. Ikehata, K. Shioya, N.Y. Sato, K. Yukimura, Nucl. Instrum. Methods B, 242 (2004)383.
- 5) 野中裕彌，中尾領揮，諸岡正人，池畑隆，佐藤直幸，行村建，東欣吾，電気学会プラズマ研究会資料，PST-06-53,pp.43-48(2006).