ECR 窒素プラズマによるアルミニウムの表面窒化*

藤田 一郎**・日野 友明**・山科 俊郎**

(受付1991年11月25日, 掲載決定1992年1月11日)

Surface Nitriding of Aluminium by ECR Plasma

Ichiro FUJITA, Tomoaki HINO and Toshiro YAMASHINA

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

(Received November 25, 1991, Accepted January 11, 1992)

1. はじめに

低温プラズマを用いた薄膜の合成や材料表面の改質は、近年多くの分野において盛んに行われている¹⁻⁸⁾。このうち、窒素プラズマを用いた金属材料の表面窒化は、プラズマ中でイオンや励起種などの活性な粒子種が生成されるため、従来のガス窒化と比較して、窒化速度が速く、なおかつ低温で行うことができるなどの利点をもっている⁹⁾。

窒素プラズマを用いた金属の表面窒化は、放電圧力、入力パワー、基板温度、基板バイアスなどの条件およびプラズマ状態に強く依存することが知られている^{7,10)}。本研究では、ECR プラズマ成膜装置 (北海道大学) を用いて、窒素 (N_2) プラズマによるアルミニウムの表面窒化実験を行った。

ECR (電子サイクロトロン共鳴) 加熱を利用することで、通常のマイクロ波放電より低い圧力においてもプラズマを発生させることができる。この ECR プラズマは低エネルギー領域のイオンを効率よく発生できる。また、ガス温度と比較して電子温度が高く、典型的な非平衡プラズマとなっている。プラズマプロセスにおいて、無電極放電であること、および基板に対し独立にバイアスを印加することができるなどの特徴を有している¹¹⁻¹²⁾。

一方、アルミニウム表面は化学的に非常に安定なアルミナ (Al_2O_3) で覆われており、表面窒化を行う場合の大きな障害となっている¹³⁾。したがって、アルミニウム表面を窒化させるには、この表面の酸化物層をなんらかの方法で取り除く工夫が必要となる。さらに、融点が $660^\circ C$ と金属としては極めて低いために、プラズマによる窒化実験を行う場合、低い温度で処理しなければならない。この様に、アルミニウムは非常に窒化しにくい金属であり、低温プラズマによる表面窒化の試みはほとんどなされていない。

本研究では、この窒化されにくいアルミニウムの有効な表面処理法、および窒化状態とプラズマ状態との関係について調べることを目的としている。実験では、プラズマを点火しないガス窒化の場合と比較した。また、アルゴン (Ar) プラズマ照射による表面の酸化物層の除去効果について検討した。さらに窒化に与える基板バイアスの効果、および基板温度の効果についても検討した。

2. 実験方法

本実験では、ECR プラズマ成膜装置 (Fig. 1)¹⁴⁻¹⁵⁾ を用い、2.56 GHz のマイクロ波を 875 G の磁場でカップリングさせて得た ECR 窒素プラズマを、鏡面研磨したアルミニウム試料 (純度: 99.999%) に照射した。アルミニウム試料をプラズマ源から下方 150 mm の位置に置き、チャンパーをアース電位として、基板に -1 kV までのバイアス電位を印加した。また、傍熱加熱により基板

* 平成 3 年 10 月 30 日第 32 回真空に関する連合講演会で講演 (30Bp-4)

** 北海道大学工学部原子工学科 (〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Fig. 1 ECR plasma deposition apparatus (Hokkaido University).

Table 1 Discharge parameters of pre-treatment and nitriding

	Pre-treatment	Nitriding
Discharge Gas	Ar	N ₂
Discharge Pressure (Pa)	1.0	1.0
Discharge Power (W)	200	0 (Gas Nitriding), 200 (Plasma Nitriding)
Bias Voltage (V)	-1000	+30, 0, -1000
Sample Temperature (°C)	R. T.	R. T., 300, 500
Exposure Time (h)	0.5	2.0

Fig. 2 Typical AES depth profiles of plasma nitrided Aluminium

- (a) Without Ar plasma treatment. (0V, R.T.)
- (b) With Ar plasma treatment before nitriding (0V, R.T.).
- (c) With Ar plasma treatment before nitriding (-1000 V, R.T.).
- (d) With Ar plasma treatment before nitriding (-1000 V, 500°C).

を500°Cまで変化させた。本装置では分光器が設置されており、プラズマの発光分析を行うことができる。

試料作製条件を Table 1 に示す。N₂ プラズマの放電圧力を1.0 Pa と一定にした。プラズマを点火しないマイクロ波の入力パワーが0 W の場合 (ガス窒化) とプラズマを点火した200 W の場合について比較した。さらに、窒化に対し障壁となっている表面の酸化物層の除去を目的に、N₂ プラズマ照射前に基板に-1 kV のバイアスを印加して Ar プラズマ照射した場合と、しなかった

場合についても比較した。N₂ プラズマ照射時の基板温度および印加バイアスを Table 1 のように変化させた場合についても比較した。

窒化した試料の、深さ方向の組成分布をアルゴンイオンスパッタエッチング (Ar⁺, 3 kV) 併用のオージェ電子分光 (AES) により、窒素の化学結合状態を X 線光電子分光 (XPS) により分析した。また、プラズマ中の励起種の状態を分光器 (300~800 nm) によって発光分析した。

3. 実験結果および検討

窒素圧力を1.0 Pa, 基板温度を室温, 300°C, 500°Cと変化させてガス窒化を行ったが, いずれの温度においてもアルミニウム表面には窒素の混入が全く見られなかった。しかしながら, プラズマを点火した場合 (入力パワー: 200 W), 基板温度が室温で窒化されにくい温度条件であるにも関わらず, 表面に若干の窒素の混入が見られた。これは, プラズマ中に化学的な活性種が存在しているためと考えられる。

プラズマを用いることで, 直接 N_2 プラズマを照射してもアルミニウム表面に窒素を混入できることがわかったが, その窒素混入量は極わずかであった。そこで, イオンスパッタによって酸化物層を取り除くため, まず基板に-1 kVのバイアスを印加し, 室温において Ar プラズマを30分間照射した。その後 N_2 プラズマを照射した。

Fig. 2(a)は, 基板温度を室温, 印加バイアスを0 Vとして, Ar プラズマ照射を行わずに N_2 プラズマを照射したアルミニウム試料の深さ方向組成分布である。また, Fig. 2(b)は Ar プラズマを照射した後 N_2 プラズマを照射した試料である。Ar プラズマ処理無しで N_2 プラズマを照射した場合 (Fig. 2(a)) は最表面にわずかしき窒素の混入がみられないが, Ar プラズマを照射した場合 (Fig. 2(b)) は, 窒素混入量が増加した。また, 内部までかなり窒素の混入が見られた。表面に存在していた酸化物層がある程度除去されたために, 窒素が入りやすくなったと考えられる。Fig. 2(a)と (b)の酸素の濃度分布を比較すると, 大きな変化は見られていない。これはプラズマ照射した後, 試料を大気にさらし, その後表面分析しているため, 活性なアルミニウムが大気中で酸化されたものと考えられる。

以上の結果から, N_2 プラズマによる窒化の前に Ar プラズマで前処理することが有効であることがわかった。

Fig. 2(c)は Ar プラズマ照射後に, 基板温度を室温, 印加バイアスを-1 kVとして N_2 プラズマを照射したアルミニウム試料の深さ方向組成分布である。印加バイアスが0 Vの場合 (Fig. 2(b)) と比較して, 窒素の混入量が増加していることが認められる。深さ方向で窒素濃度を積分して窒素混入量を求めると, -1 kVに印加した場合は0 Vの場合に比べ5倍も大きくなった。逆に+30 Vに印加した場合は, 全く窒素混入が認められなかった。以上の結果より, アルミニウム中への窒素の混入には負バイアス印加が有効であることがわかった。これは, アルミニウム試料表面に入射する粒子の違いによると考えられるため, 試料表面近傍のプラズマからの発光を分析した。

Fig. 3 XPS spectra of N1s for nitrided surface. (with Ar plasma treatment, -1000 V) (a) R.T., (b) 300°C.

基板に正のバイアスを印加した場合, 窒素分子の励起種 N_2^* からの発光強度が大きくなった。これは, N_2 プラズマ中から電子が試料表面に多数入射しており, この電子が基底状態の窒素分子と衝突し, 励起種を生成したものであると思われる。試料表面には N_2^* が多数入射しているにもかかわらず, 全く窒素の混入がみられないことから, アルミニウムの表面窒化には, N_2^* は効果的でないことがわかった。逆に, 負バイアスを基板に印加した場合, 窒素分子イオン N_2^+ からの発光強度がかなり大きくなった。すなわち, 基板に N_2^+ が多数入射していることになる。この結果は, N_2^+ がアルミニウムの表面窒化に有効であることを示している。したがって, N_2^+ が多数生成されるプラズマの状態で窒化処理を行えば, 有効にアルミニウムを窒化することができる。同様の結果は, すでにジルコニウムの表面窒化においても認められている^{14~15)}。

Fig. 1(d)は Ar プラズマ照射後に, 基板温度を500°C 印加バイアスを-1 kVとして N_2 プラズマを照射した場合の深さ方向組成分布である。Fig. 2(c)の室温で照射した場合と比較して, さらに窒素の混入量が増加していた。窒素混入量は Fig. 2(b)の比べ, 10倍にも達していた。基板加熱がアルミニウムの窒素混入に有効なことがわかった。内部まで窒素の混入がみられるのは, 加熱下で混入した窒素が拡散したためと考えられる。

基板を加熱したものとしなかったものとは、表面生成物になんかの相違の認められることが予想される。そこで、窒素の化学結合状態をXPSにて分析した。Fig. 3は、試料温度が室温で窒素プラズマを照射した試料と、300°Cに加熱しながら照射した試料の窒素の1s軌道に対するXPSスペクトルである。Al-N結合は396.7 eVにピークを有することが知られている^{16~17)}。300°Cに加熱しながら照射した試料 (Fig. 3(b)) では窒化アルミニウム (AlN) が形成されていることが認められる。300°C程度に加熱してプラズマ窒化した場合、表面層はAlNの化学結合状態になることがわかった。しかしながら、室温で照射した試料 (Fig. 3(a)) では、高エネルギー側にtailをもつスペクトルがみられ、Al-N結合以外の結合状態の存在もみられる。高エネルギーの窒素イオン注入による窒化において、未結合あるいは弱く結合している窒素は、399 eV付近にピークを持つことが知られている¹⁷⁾。本実験で室温で処理した場合においても、この様な窒素が存在していると考えられる。

4. ま と め

ECR 窒素プラズマによってアルミニウムの表面窒化実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) アルミニウムの表面に存在する酸化物層をArプラズマ照射により除去して窒化すると、窒素の混入量が増加した。
- (2) 試料に負バイアスを印加することにより、窒素の混入量が増大した。発光分析から窒素イオン N_2^+ が試料に多く入射することがわかった。すなわち、

N_2^+ が窒化に有効であった。

- (3) 窒素プラズマ照射中に試料を加熱すると、窒素の混入量が増加した。また、このとき窒化アルミニウムの生成をXPSにより確認した。

〔文 献〕

- 1) 岡田 修実：真空，**28** (1968) 168.
- 2) 松田 彰久：真空，**31** (1988) 188.
- 3) 坂井 秀男，吉見 武夫：真空，**31** (1988) 265.
- 4) S. Gourrier and M. Bacal: Plasma Chem. Plasma Process, **1** (1981) 217.
- 5) M. Hudis: J. Appl. Phys., **44** (1973) 180.
- 6) M. B. Liu, D. M. Gruen, A. R. Krauss, A. H. Reis, Jr. and S. W. Peterson: High Temp. Sci., **10** (1978) 53.
- 7) 松本 修：表面科学，**3** (1982) 2.
- 8) 山科 俊郎，日野 友明：日本金属学会会報，**27** (1988) 949.
- 9) 山中 久彦偏：イオン窒化法，日刊工業新聞社 (1976).
- 10) 橘 邦英：応用物理，**56** (1987) 9788.
- 11) 松岡 茂登，小野 堅一：応用物理，**57** (1988) 1301.
- 12) 坂本 雄一：日本原子力学会北海道支部第7回研究発表会講演要旨集，(1989).
- 13) 上村陽一郎，田中 耕二，岩田 稔：応用物理，**40** (1971) 572.
- 14) 水月 直樹，日野 友明，山科 俊郎，坪井 秀夫，坂本 雄一：真空，**33** (1990) 272.
- 15) 日野 友明，山科 俊郎：ジョイテック，**6** (1990) 94.
- 16) S. Ohira and M. Iwaki: Nucl. Instr. and Meth., **B19/20** (1987) 162.
- 17) B. Rauschenbach, K. Breuer and G. Leonhard: Nucl. Instr. and Meth., **B47** (1990) 396.