プラズマソースイオン注入法による表層改質

馬場 恒明*・畑田留理子*

(受理1999年8月26日, 掲載決定1999年10月2日)

Surface Modification of Materials by Plasma Source Ion Implantation

Koumei BABA* and Ruriko HATADA*

(Materials Section, Industrial Technology Center of Nagasaki, 2-1303-8 Ikeda, Omura, Nagasaki)

(Received August 26, 1999, Accepted October 2, 1999)

1. はじめに

イオン注入法を用いた材料の表層改質により, 耐食性, 耐摩耗性あるいは生体適合性など優れた表面特性を付与することができ, これまで多くの研究がなされ, イオンと固体との相互作用あるいはイオン注入による表面特性の変化については多くのことが明らかになってきた。しかしながら, 多くはビームラインイオン注入法であり, ある程度の広い面積にイオン注入するためには, イオン源からのイオンビームを走査するか, バケット型イオン源のように大口径イオン源が用いられてきた。被処理材が平面の場合にはこれらの方法が適用できるが, 処理コストが高く, 産業界で求められている3次元立体物の場合は現実的には不可能に近い。

これらの問題を解決するために, プラズマ中で被処理材に対し高電圧パルスバイアスを印加することによるイオン注入法がConrad¹⁾およびTedny²⁾によりほぼ同時に開発された。この方法はそれぞれの研究者によりプラズマソースイオン注入法(Plasma Source Ion Implantation, PSII)およびプラズマ浸入イオン注入法(Plasma Immersion Ion Implantation, PIII)と呼ばれている方法で, 基本的な原理は同じである。その後, 数年前から世界各国で研究に着手されている³⁾。PSII法的应用としては, 窒素イオン注入とDLC膜作製に関する研究が多く, 鉄鋼への窒素イオン注入に関して, Collins

ら⁴⁾, Gunzelら⁵⁾, あるいはBlawertら⁶⁾が多くの報告を行っている。また, ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜では, Conradのグループ⁷⁾およびGeneral Motors R & D センターのグループ⁸⁾が先行した研究を行っている。PSII法は3次元立体物全面へのイオン注入法であるが, 形状によっては限界があり, Ensingerら⁹⁾は, VあるいはU型トレンチ内部へのイオン注入の均一性について報告している。

我々はこの技術の産業界における重要性を認識し, PSII法によるイオン注入とDLC作製について研究を進めてきた¹⁰⁻¹³⁾。特にPSII法は複雑形状物に対し適用できることを特徴としていることから, 配管内壁のイオン注入表層改質が可能な技術を開発した¹⁴⁾。

本稿では, 我々が開発したPSII装置とそれを応用した表層改質, DLC膜作製に関する研究を紹介する。

2. 原 理

PSII法は研究者により異なったプラズマの発生法が用いられているが, 基本的には, フィラメントタイプ, 高周波放電あるいはマイクロ波放電など所定の方法により発生させたプラズマに被処理材を曝し, 同時に-10 kV~-100 kV程度の負パルス電圧を被処理材に印加することから成っている。この原理図をビームラインイオン注入法であるバケット型イオン源を用いた表層改質と比較してFig. 1に示す。被処理材が比較的小さい面積の平面の場合はビームラインイオン注入法でも可能であるが, 大面積あるいは立体物の場合は, 被処理材のマニピュレーション, あるいは低入射角時に顕著になるス

* 長崎県工業技術センター工業材料科 (〒856-0026 長崎県大村市池田 2-1303-8)

Conventional ion implantation

Plasma source ion implantation (PSII)

Fig. 1 Principle scheme of beam line ion implantation and PSII.

パッタを避けるためのマスクが必要となる。すなわちコストの問題が生じる。

一方、PSII法では、被処理材全面がプラズマに曝されるため、これに負パルス電圧を印加することによりプラズマ中の正イオンを吸引加速し、注入することができる。すなわち、立体物被処理材全面に同時にイオン注入することができる。また、イオンが被処理材面に対して垂直に飛び込むため、スパッタの問題が軽減され、プラズマを真空チャンバー内に広範囲に発生させることは容易であり、多数個同時処理も可能である。すなわちコスト的に有利である¹⁵⁾。しかしながら、イオン注入時の注入量の計測ができない、パルス電圧によってはX線が発生するなどがPSII法の問題点であり、用いるに当たってはこれらを考慮する必要がある。

3. 装 置

3.1 PSII法による立体物へのイオン注入装置

我々が開発した装置の概要図をFig. 2に示す¹²⁾。真空排気系としては1500 l/sのターボ分子ポンプ、115 m³/hのメカニカルブースターポンプおよび800 l/minのロータリーポンプを使用した。最高到達圧力は10⁻⁶ Pa台

Fig. 2 Schematic diagram of PSII system.

である。

プラズマ生成は高周波放電またはマイクロ波 ECR (Electron Cyclotron Resonance) 放電により発生可能である。高周波放電には最大出力500 Wの発振周波数13.56 MHzの高周波電源を用いた。電源部から自動マッチング装置を経由し同軸ケーブルを用いて真空チャンパー内に設置したアンテナに給電した。

マイクロ波 ECR 放電にはパルス駆動可能な発振周波数2.45 GHz、最大出力3 kWのマイクロ波電源を用いた。マイクロ波を同軸ケーブルによりプラズマ室内に設置したアルミニウム製のアンテナに給電した。ECR条件を得るための875 Gaussの磁場をソレノイドコイルにより発生させた。

パルスバイアス電圧を印加するための電源として本研究において開発した最大定格-50 kV、30 Aの電源を用いた。本電源はパルス周波数10 Hz~5 kHzの範囲内でデューティサイクル1%以下でパルス電圧を発生することができる。パルス電流および電圧モニターにはデジタルオシロスコープを用いた。

基板固定用ステージとしてアルミニウム板を用い、これを厚さ5 mmのアルミナ板の上に設置することにより絶縁し、電流導入端子から銅線を用いてパルス電圧をアルミニウム板に印加した。

3.2 管内壁用プラズマソースイオン注入 (PSII) 装置

開発した配管用 PSII 装置の概略図をFig. 3に示す¹⁴⁾。真空排気系には、排気速度1500 l/sのターボ分子ポンプ

Fig. 3 Schematic diagram of PSII system for interior surface implantation.

による高真空排気系を用いた。また、イオン注入用にパルスバイアス電圧を印加するための電源として、前述したものと同一電源を用いた。被処理物である内径35 mm、長さ1 mのステンレス鋼 SUS304 をチャンバー内にアルミナチューブでチャンバーと絶縁し設置し、配管内にマイクロ波を給電するためのアンテナを設置している。配管内でマイクロ波 ECR 放電を起こさせるために、最大1 k ガウスの磁場を発生できるソレノイドコイルを設置した。このコイルはチャンバー軸に沿って移動が可能であり、プラズマ発生域を配管内で軸方向に移動させることができる。プラズマを発生させた状態でイオン注入を行うためのパルス電圧をステンレス鋼配管に印加した。

4. 適用例

ここでは、前述した立体物用 PSII 装置および配管内壁用 PSII 装置を用いた N イオン注入および DLC 膜作製に関する応用例を紹介する。

4.1 立体物への N イオン注入

N イオン注入のための原料ガスとして N_2 ガスをチャンバー内に供給し、高周波グロー放電によりプラズマを発生させた。基板にパルスバイアス電圧を印加することによりイオン注入するわけであるが、 10^{-1} Pa 以上の低い真空度の場合バイアス電圧による直流グロー放電が重畳したので、プロセスを単純化するため実験はすべて 10^{-2} Pa 台の真空度で行った。

Fig. 4 にイオン注入時におけるパルス電圧と電流の関係の一例として、チャンバー内ガス圧力 4.4×10^{-2} Pa、高周波出力 50 W でプラズマを発生させ、電圧 -20 kV、周波数 100 Hz、パルス時間 $50 \mu s$ のパルス電圧を印加した時のオシロスコープでモニターした電圧と電流の関係を示している¹³⁾。電圧印加に伴い急激に電流が流れ、ピ

Fig. 4 A typically oscillograph for the surface voltage and current.

ーク値を示した後、減少している。パルス電圧印加に伴う基板近傍のプラズマ状態の変化については次のように説明されている¹⁶⁾。プラズマが基板と接しているとその境界近傍で空間電荷層（シース）が生成する。プラズマ中では電子密度とイオン密度は等しいが、境界近傍では境界壁の電位によってプラズマ粒子は加速あるいは減速され、その結果正味の電荷が存在するようになる。このシースと中性プラズマの境界はシースエッジと呼ばれている。本研究の場合負の電圧を印加するので、電子は追い出され正の電荷層であるイオンシースが形成される。イオンは負電位をもつ基板に吸引加速され、運動エネルギーを持ち基板に衝突し注入される。パルス電圧が印加されている間はイオンが基板に吸引加速され、一方、電子は基板から遠ざかりチャンバー壁に衝突する。このためシースエッジは時間とともに拡がっていき、中性プラズマ部はシースへのイオンの供給源となる。Fig. 4 の電流曲線にはこれに加え、基板と接地されたチャンバーとの間の容量に蓄積される電流量が重畳しているものと考え

Fig. 5 Five locations on the substrate holder at which AES spectra were measured (a) and AES depth profiles of nitrogen implanted silicon (b).

Fig. 6 Four locations on the inside of the tube, A, B, C, D at which Si wafers were set for AES measurements (a) and AES depth profiles of the each points (b).

えられる。

立体物全面へのイオン注入の均一性について確認するために、Fig. 5(a)に示す金属製ブロックにシリコンウエハ (20 mm×20 mm) を固定し、N₂ ガスを用いて RF 出力 50 W でプラズマを発生させ、条件として電圧 -20 kV、周波数 100 Hz、パルス時間 40 μs のパルス電圧をブロックに印加し、30 分間イオン注入を行った¹³⁾。注入後オージェ電子分析により各面におけるシリコンウ

Fig. 7 Film thickness distribution of DLC films prepared by PSII on the inside of tube. Locations A, B, C and D are the same place as Fig. 6.

エハの深さ方向組成分析を行った。その結果を Fig. 5(b)に示している。面 A～E までほぼ同一の窒素濃度分布が得られていることから、PSII により立体物全面への均一なイオン注入が可能であることが判る。

4.2 配管内壁へのイオン注入および DLC 膜作製

配管内壁面に対し、Fig. 3 に示した PSII 装置を用いて均一なイオン注入が可能であることを確認するために、まず窒素イオン注入実験を実施した。窒素ガスを真空度約 0.4 Pa となるように導入し、出力 80 W のマイクロ波とソレノイドコイルによりプラズマを発生させた。同時にパルス条件として電圧 -20 kV、周波数 100 Hz、パルス幅 50 μs のパルスバイアスを配管に印加した。

Fig. 6(a)に用いたステンレス鋼のサイズ、注入量確認のために配管内に設置したシリコンウエハの位置を示している¹⁴⁾。また、窒素イオン注入したシリコンウエハについて、AES 分析結果を Fig. 6(b)に示している。Fig. 6(b)からわかるように、注入された窒素の分布は位置 A～D ともほぼ同様であり、本技術により配管内面への均一なイオン注入が可能であることがわかる。

次に、配管内面への DLC 膜コーティングに関して検討した。原料ガスとしてアセチレンを用い、パルス条件 -15 kV、100 Hz、50 μs で PSII 処理を行い、Fig. 6(a)と同一場所に設置したシリコンウエハ上に生成した DLC 膜の断面を SEM で観察し、厚さを求めた。Fig. 7 に各位置における DLC 膜の厚さを示している¹⁴⁾。位置 B における膜厚は他よりも多少厚いものの、いずれの位置においてもほぼ同程度の厚さになっていることがわかる。この DLC 膜についてラマン分光により構造を確認した結果、スペクトルは 1387 cm⁻¹ に中心を持つ D ラインと 1561 cm⁻¹ に中心を持つ G ラインに分離され、これらの面積強度比 I_D/I_G は 1.14 で、通常の DLC 膜に対し

Fig. 8 Auger depth profiles of carbon films prepared on silicon wafer by (a) CH_4 , -20 kV , $50 \mu\text{s}$, 100 Hz and (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, -20 kV , $50 \mu\text{s}$, 100 Hz .

て得られている値¹⁷⁾とほぼ一致していた。

4.3 PSII 法による DLC 膜作製

Fig. 2 に示す装置は CVD を基本としているため、チャンパー内にガスとして導入できるものであれば種々の炭化水素を用いることができ、生成する膜の構造および特性は原料ガス種および PSII 条件によって変化する。Fig. 8 に Si 基板上にメタンおよびトルエンを原料として作製した DLC 膜のオージェ電子分析による深さ方向の組成分析結果を示している。

Fig. 8(a) からわかるようにメタンプラズマの場合は、DLC 膜はほとんど生成せず、炭素の注入のみが行われている。すなわち効果的な注入が行われていることがわかる。一方、トルエンプラズマの場合は DLC 膜が生成していることがわかる。この膜厚は 387 nm であり、この高い成膜速度は注入効率が低いことを示している。アセチレンおよびベンゼンにより作製した DLC 膜もトルエンの場合と同程度の厚さであった。以上の結果から、最初にメタンプラズマにより炭素イオン注入を効果的にを行い、次にガス種を変えてより速い生成速度で DLC 膜を作製することにより、高い密着力を有する厚い DLC

Fig. 9 SEM photograph of the cross section of DLC film prepared on silicon wafer by CH_4 PSII, -20 kV , $50 \mu\text{s}$, 100 Hz , 50 W r.f. , 30 min. and C_2H_2 PSII, -20 kV , $50 \mu\text{s}$, 100 Hz , 50 W r.f. , 6 h.

Fig. 10 Nanoindentation curve obtained for DLC film prepared by PSII.

膜が作製できることが予測される。そこで、メタンプラズマによる PSII を条件 -20 kV , 100 Hz , $50 \mu\text{s}$, 50 W で 30 分間 行い、次いでアセチレンプラズマによる PSII を同じ条件で 6 時間 行った。シリコンウェハ上に作製した膜の断面を SEM 観察した結果を Fig. 9 に示している。DLC 膜の厚さは約 $7 \mu\text{m}$ であり、はく離も観察されなかった。

DLC 膜のように薄い膜で用いられるもの、あるいは弾性変形する可能性のある膜の場合は、圧痕の大きさで硬度を計測するビッカース硬度あるいはヌーブ硬度では正確な膜の硬度を測定することは困難であり、このような場合には微小押し込み法が適当であり、最近走査型プローブ顕微鏡のダイヤモンドチップを極微小荷重で押し込み、その時の侵入深さから硬度を測定する方法が用いられている¹⁸⁾。Fig. 10 に微小押し込み法による測定結果の一例を示している。荷重 $100 \mu\text{N}$ の時侵入深さは約 16.5 nm であり、この時の硬度は 30.0 GPa であった。

5. おわりに

PSII法の原理および特徴を説明し、Nイオン注入およびDLC膜作製に関する基礎的結果を紹介した。この方法によると、立体物外表面およびチューブ内面に対しイオン注入表層改質およびイオンアシスト薄膜形成が可能であることがわかった。また、量産化の可能性も高いことから、今後広範囲の産業での応用が期待できる。特にDLC膜は既に金型、各種治具、摺動部品等に応用されつつあるが、密着性が悪いこと、厚膜化が困難であることから改善が求められていた。PSII法によりこれらを解決できる可能性あり、今後広く用いられるものと期待される。

〔文 献〕

- 1) J. R. Conrad, J. R. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala and N. C. Tran: *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 4591.
- 2) J. Tendys, I. J. Donnelly, M. J. Kenny and J. T. A. Pollock: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 2143.
- 3) K. C. Walter, M. Nastasi, N. P. Baker, C. P. Munson, W. K. Scarborough, J. T. Scheuer, B. P. Wood, J. R. Conrad, K. Sridharan, S. Malik and R. A. Bruen: *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 205.
- 4) G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short and J. Tendys: *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 212.
- 5) R. Gunzel, M. Betzel, I. Alphonsa, B. Ganguly, P. I. Jhon and S. Mukherjee: *Surf. Coat. Technol.*, **112** (1999) 307.
- 6) C. Blawert, A. Weisheit, B. L. Mordike and F. M. Knoop: *Surf. Coat. Technol.*, **85** (1996) 15.
- 7) M. C. A. Nono, E. J. Corat, M. Ueda, C. Stellati, J. J. Barroso, J. R. Conrad, M. Shamin, P. Fetherston and K. Sridharan: *Surf. Coat. Technol.*, **112** (1999) 295.
- 8) A. H. Hamdi, X. Qui, G. W. Malacznski, A. A. Elmoursi, S. Simko, M. C. Militello, M. P. Balogh, B. P. Wood, K. C. Walter and M. A. Nastasi: *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 395.
- 9) W. Ensinger, T. Hochbauer and B. Rauschenbach: *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 352.
- 10) K. Baba and R. Hatada: *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 235.
- 11) R. Hatada and K. Baba: *Nucl. Instr. And Meth.* **B148** (1999) 655.
- 12) K. Baba and R. Hatada: *Mater. Chem. Phys.*, **54** (1998) 135.
- 13) 馬場恒明, 畑田留理子: *表面技術*, **49** (1998) 176.
- 14) K. Baba and R. Hatada: *Nucl. Instr. and Meth.* **B148** (1999) 69.
- 15) T. Ebert, R. A. Stewart, J. H. Booske and F. Sainfort: *Surf. Coat. Technol.*, **102** (1998) 8.
- 16) S. M. Malik, K. Sridharan, R. P. Fetherston, A. Chen and J. R. Conrad: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12** (1994) 843.
- 17) F. Tuinstra and J. L. Koenig: *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1126.
- 18) B. Bhushan and A. V. Kulkarni: *Phil. Mag.*, **74** (1996) 1114.