アークイオンプレーティング法により作製した窒化ケイ素薄膜の特性

石川 宏美*, 筆谷 秀一**, 広橋 光治***

Mechanical Properties of Silicon Nitride Films Deposited on Stainless Steel Plate by Reactive Arc Ion Plating

Hiromi ISHIKAWA*, Shuichi FUDETANI** and Mitsuji HIROHASHI***

Adhesion of thin SiN_x to a stainless steel SUS 310 substrate was done through use of an arc ion plating process. Film properties were investigated with structural analysis and adhesion to determine conditions for film deposition. For this process, the voltage of the substrate bias was -200 V to -600 V , the gas pressure in the plating chamber was $1.3 \times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, and gas formation was examined comparatively for 100% N_2 and 50% $\text{N}_2/50\%$ He. The substrate temperature remained constant at 580°C and electrode voltage was 50 V .

These films were evaluated in terms of critical load value(Lc) measured by a micro-scratch machine, X-ray diffraction patterns, and results of state analysis using an electron probe microanalyzer(EPMA) and electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA). The following conclusions were obtained. 1) A lower bias voltage is satisfactory, though an increase in the critical load leads to favorable adhesion. 2) A mixture of N_2 and He in the chamber results in superior Lc for the deposited film. 3) The films have an amorphous mixture of Si_3N_4 and Si.

Key Words : Thin Film, SiN_x , Ion Plating, Scratch Test, Adhesion

1. 緒 言

近年, 耐摩耗性, 耐食性などを向上させるために物理蒸着法(PVD)や化学蒸着法(CVD)による種々の硬質皮膜が利用されている。これらの皮膜の中でも窒化ケイ素(以下 SiN_x)は硬さも大きく, 耐衝撃性, 耐食性にも優れており非常に有望である¹⁾と考えられる。現在多くの SiN_x はシラン(SiH_4)ガスを使用してCVD法により製造されている。この方法で使用する SiH_4 ガスは非常に有毒で取り扱いに注意が必要であり, またこの製法は膜中に不純物として水素を含みやすいという欠点²⁾を有する。また SiN_x 成膜方法に関する研究はプラズマCVD法³⁾やスパッタリング法⁴⁾に集中しており, イオンプレーティング法^{5),6)}に関するものは非常に少ない。

本研究は, 耐熱性オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 基板上に PVD 法の一つであるアークイオン

レーティング(以後 AIP と略記)法で SiN_x を成膜し, 成膜条件を変えた場合の薄膜の構造と基板への密着性への影響を評価することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 成膜条件

基板材料として板厚 5 mm の耐熱性オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 310 と合金工具鋼 SKS 3 を用いた。なお, SKS 3 は主に成膜中の基板温度の上昇を較正するためのダミー材として使用した。成膜前に SUS 310 は流動層炉の窒素雰囲気中 1050°C で 20 分保持後水冷の溶体化処理を施した。SKS 3 も流動層炉の窒素雰囲気中 825°C で 20 分保持後油冷の焼入れ処理後, 大気雰囲気中 150°C で 60 分間保持の焼戻し処理を施した。これらの熱処理後, SUS 310 および SKS 3 を湿式切断機により $30 \times 35\text{ mm}^2$ (板厚は 5 mm) の寸法に切り出し, これを基板とした。膜の特性評価は基板の最大面積面で行ったが, その表面粗さが $\text{Ra} = 0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の鏡面となるよう研磨を行った後に成膜した。

図 1 は成膜に使用した真空アーク放電型装置(AIF 850-SB: 神港精機(株)製)を模式的に示したもので, 本実験ではタングステン製の熱電子放射電極を用いて AIP 法により SiN_x 薄膜を作製した。試料 Si の純度は 99.999% とし, Ar ガスと N_2 ガスおよび He ガスともに高純度の 99.999% のものを用いた。成膜時のプロセスはまず真空排気した後, 成膜前に Ar ガス圧 2.7

* 千葉県機械金属試験場 (〒263-0016 千葉県千葉市稲毛区天台 6-13-1)

Machinery & Metallurgy Research Institute of Chiba Prefecture (6-13-1, Tendai, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-0016)

** 千葉大学 大学院生 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Graduate School, Chiba Univ. (1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522)

*** 千葉大学 工学部 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Fac. of Eng., Chiba Univ. (1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522)

Table 1 Conditions of the micro-scratch test.

Loading rate mN/mm	Stage angle deg	Stage speed μm/s	Exciting level μm	Stylus radius μm
67.09	3.00	8.0	80.0	15

Fig. 1 Schematic illustration of AIP equipment.

Pa,基板電圧-500 V の条件で15分間 Ar イオンボンバード処理を行って成膜表面を洗浄した。その後の成膜は、基板余熱設定温度、成膜時間、およびイオン化電極電圧がそれぞれ 580°C, 60 min, 50 V と一定にし、基板電圧は-200, -400, -600 V の3種、雰囲気ガスは N₂ のみの場合と N₂ と He の流量比を同じにした混合雰囲気と変え、さらにガス圧を1.3, 4.0 または 6.7×10⁻² Pa と3段階に変え、最終的に18種類の条件で成膜し、膜特性を検討した。

また、基板は均一な成膜行程が施されるようになるつば上で自転約 6.7 rpm, 公転約 2.0 rpm で自公転している。このため成膜時の基板温度は直接測定する事は困難である。そこで前述した SKS 3 基板を SUS 310 基板と同時に成膜し、その温度上昇による硬さの変化から較正して成膜時の基板温度を求めた⁷⁾。なお SKS 3 基板は、前述した油焼入れ後に加熱温度 200~700°C で流動層炉の窒素雰囲気中 5, 30, 60 分の加熱保持後空冷の熱処理を施した後、試験荷重 2.942 N でビッカース硬さ試験を行い、焼戻し温度の上昇にしたがって硬さが保持時間にはあまり依存しないので低下する関係から成膜時の温度を推定した⁷⁾。

2. 2 薄膜の特性評価

走査プローブ顕微鏡(SPI 3800：SII 製)の AFM 機能を使用して膜の厚さと皮膜表面形状を観察した。さらに

全自動 X 線回折装置(MXP^{3A}：(株)マックスサイエンス製)を用いて X 線回折により構造解析を、EPMA (EPMA-1600：(株)島津製作所製)を用いて膜の定性分析を行った。EPMA などの分析機器で発生する X 線の波長は、電子が遷移した軌道間のエネルギー差で決まる。このため分析対象物の化学結合状態が変化すると、軌道のエネルギーも変化するので、X 線の波長が変化する⁸⁾。外殻軌道の方がより他の原子や外部状況の影響を受けエネルギー変化が大きいの、外殻軌道に関連した波長の長い X 線の方が変化が著しく現れるといわれている⁹⁾。このことを利用して EPMA による状態分析も試みた。一部の試料については ESCA (AXIS-HS：(株)島津製作所製)を用いて、エミッション電流 20 mA, 加速電圧 2.0 kV の条件で Ar イオンによるエッチングを3分行った後に分析を行った。皮膜の密着性評価は、マイクロスクラッチ試験機(CSR-02 (株)レスカ製)を用いて表 1 の条件で行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 膜の構造

SKS 3 の焼戻し温度と硬さの関係を調べたところ、焼戻し温度 t の上昇とともに、単調に減少し、近似的にビッカース硬さ HV の値は式(1)により表され、保持時間にはほとんど無関係に軟化した。

$$HV = 0.05 \times 10^{-2} t^2 - 1.38 t + 1.06 \times 10^3 \quad \cdots \cdots (1)$$

Fig. 2 AFM image of the surface of thin film deposited on SUS 310 substrate.
(Bias voltage : -400 V, gas pressure : 4.0×10⁻² Pa, atmosphere : N₂ and He gas.)

Fig. 3 Relation between pressure and surface roughness.

ここで、HV はピッカース硬さ値、 t は焼戻し温度 ($^{\circ}\text{C}$) であり、式(1)より求めた成膜中の基板温度は、前述した 18 種類のどの成膜条件でもほぼ 370°C 程度になっていることがわかった。本実験に供した板厚 5 mm の基板では成膜前のヒーター余熱および Ar イオンボンバード処理により基板温度は 300°C に達していたので、成膜行程ではさらに 70°C ほど温度が上昇したことになる。これは槽内でイオン化された膜素材が、'基板電圧により加速され、この運動エネルギーが基板に衝突して熱エネルギーに変わるためであると考えられる。また薄膜の膜厚は条件により多少のバラツキはあるものの、ほぼ $0.7\mu\text{m}$ 程度の厚さにそろえて実験した。

図 2 は SUS 310 上の薄膜表面を AFM 機能で観察した結果を示したもので、表面は球状の凹凸を呈しており、その粒径は $0.1\mu\text{m}$ 程度であった。図 3 は各皮膜の表面を AFM で観察して求めた粗さ Ra を示したもので、粗さ測定は表面の埃や傷の影響の無い $5 \times 5\mu\text{m}^2$ の範囲を選んで 3 回測定を行い、その平均値をプロットした。その結果、顕著な傾向は認められず、どの成膜条件でも Ra が約 3 ～ 5 nm の範囲の表面が得られている。

次に SKS 3 に成膜した薄膜の構造を解析するため、X 線入射角度 θ を 1 度と固定し、 2θ 法で X 線回折 (Cu $K\alpha$, 50 kV-40 mA) にて評価した結果、膜の X 線波形は得られず、基板の Fe のピーク以外は分析できなかった。この薄膜表面を EPMA で定性分析した結果、Si, N, Fe, C, O のピークが見受けられた。特性 X 線検出深さは数 μm あることから、Fe のピークは基板のもの、C は基板余熱用ヒーターからのコンタミ、また O は AIP 装置雰囲気中に残留した酸素が不純物として取り込まれたものではないかと考えられる。

そこで Si および先の定性分析結果より考えられる Si の反応物質 SiC, Si_3N_4 , SiO_2 を標準試料として、

Fig. 4 State analysis of reference materials.

Si : —————
SiC : - - - - -
 Si_3N_4 : ······
 SiO_2 : - · - · -

Table 2 Changes of X-ray intensity ratio of $\alpha 4$ to $\alpha 3$.

Specimen	Si	SiC	Si_3N_4	SiO_2
$\alpha 4/\alpha 3$	0.53	0.68	0.80	0.90

Fig. 5 X-ray intensity of thin film deposited on SKS 3 substrate.

EPMA で Si $K\beta$ および Si K Satellite¹⁰⁾ $\alpha_{3,4}$ 線 (以後 $K\text{S}\alpha_{3,4}$ と略記) を加速電圧 8 kV, 試料の吸収電流 50 nA, 分光結晶 PET で測定した結果を図 4 に示す。 $K\beta$ 線を見ると、Si では波長約 0.675nm の主ピークしか存在しないが、他の 3 種の化合物では異った波長に小さなサブピークが現れており、また主ピークの波長も多少大波長側にずれてきている。また $K\text{S}\alpha_{3,4}$ 線では $\alpha 3$ 線と $\alpha 4$ 線の強度比が変化し、波長もずれてきている。この $K\text{S}\alpha_{3,4}$ 線の X 線強度比 ($\alpha 4/\alpha 3$) の測定結果をまと

Fig. 6 ESCA spectra of Si 2P of a film (bias voltage : -600 V, gas pressure : 4.0×10^{-2} Pa, atmosphere : N_2 gas) and resolved spectra.

Fig. 7 Relation between state analysis of thin film and synthetic wave.

Si : ——— SiC : - - - - -
 Si_3N_4 : - - - - - SiO_2 : - - - - -
 Synthetic wave : ——— Film : - - - - -

めたものが表2で、EPMAでも元素の定性分析だけでなく、Si $K\beta$ および K $S_{\alpha 3,4}$ 線を調べることで化学結合状態を調べることが可能であることが確認できた。そこで図5は前述したX線回折による成分分析で判定できなかった薄膜をEPMAでSi $K\beta$ および K $S_{\alpha 3,4}$ 線を測定した結果を示したもので、Si $K\beta$ 線では0.68 nmの波長にサブピークが見られ、このピークは図4 a)と対応させると Si_3N_4 のピークであることが同定できるが、主ピークの形状は Si_3N_4 とは異なっている。さらにK $S_{\alpha 3,4}$ 線では、 $\alpha 3$ 線と $\alpha 4$ 線の比は約0.65となり、表2のSiの0.53とは異っているが、 Si_3N_4 の0.80とも異なる。このことよりSiとNは化学結合しているが、 $K\beta$ 線の主ピーク形状の変化およびK $S_{\alpha 3,4}$ 線の比のずれを起こす何らかの他の原因が存在していると考えられる。そこでESCAで何種類かの薄膜を分析して得られたSi 2Pスペクトルを波形分離した例を図6に示

Fig. 8 ESCA spectra of Si 2P of films (Bias voltage : -200 V).

す。この図より薄膜は Si_3N_4 とSiおよび微量のSiCと SiO_2 から構成されていることがわかる。そこで先程EPMAによる分析で得られた $K\beta$ およびK $S_{\alpha 3,4}$ 線を標準試料のSi、SiC、 Si_3N_4 、 SiO_2 の波形に分解を試みた結果が図7である。標準試料の波形を合成した波形と薄膜の測定波形は良い対応を示しており、薄膜で $K\beta$ の主ピーク形状の変化およびK $S_{\alpha 3,4}$ 線の比のずれは膜中のSi、SiCおよび SiO_2 の混合により生じたものと考えられる。したがってEPMA分析とX線回折の結果と合わせて考えると、薄膜は Si_3N_4 にSiおよび微量のSiC、 SiO_2 が混入したアモルファス状態であると考えられる。

一般の金属原子は単原子で蒸発するが、IV属であるSiはSi、 Si_2 、 Si_3 の形で蒸発するといわれている¹¹⁾。したがって、Siの蒸発物が基板上に到達して凝縮する際、その並進と回転が拘束される。このため、結晶構造を組みにくい。このためどの成膜条件でもアモルファス層となったのではないかと考えられる。

Fig. 9 X-ray intensity ratio of Si K S α_4 ray to Si K S α_3 ray (bias voltage: -200 V).

図8に、ガス種が膜質に及ぼす影響を調べるため ESCA で Si 2 P スペクトルを観察した結果をまとめて示す。図中の波線で表された直線は純物質の Si 2 P 結合エネルギーを示す。この図より同一ガス圧ならば N₂ と He の混合ガスの方がスペクトルのピークが Si₃N₄ 側にずれており、反応性が優れていることがわかる。また基板電圧 -200 V で作製した薄膜の K S $\alpha_{3,4}$ 線の強度比 (α_4/α_3) を EPMA でそれぞれ4箇所測定した結果を図9にまとめて示したが、全体的に黒塗り印の混合ガスの方が比が大きくなる傾向がある。この図からも混合ガスの方が反応性が優れていることがわかるが、これは図8の結果と一致する。He の添加によりベニング効果¹²⁾が影響して Si と N の反応性が高まったためではないかと推測される。

3. 2 薄膜の密着性

本研究で使用したマイクロスクラッチ試験機は、圧子カートリッジが試料表面でスクラッチ方向と直角に 80 μ m 程度の励振をされながら荷重が増加して膜の基板への密着性を評価するものである^{13,14)}。この試験機を用いて作製した薄膜を試験したところ、圧子荷重が増加すると信号出力は増加し、はく離開始荷重に達するとわずかではあるが荷重の変動振幅が大きくなるが、その変化量が小さいためこの信号出力の変化で臨界荷重を決定することは困難であると考え、すべてのスクラッチ試験痕跡を光学顕微鏡で観察併用し、膜のはく離時点と先の荷重変動振幅の変化を対応させて臨界荷重を決定した。

図10は基板電圧が臨界荷重に及ぼす影響をまとめたもので、●印の一部を除いて同じ雰囲気では、基板電圧が小さいほど臨界荷重が大きくなっている¹⁵⁾。また混合ガスを使用した方が臨界荷重は大きくなっている。これは先に述べた様に混合ガスの使用により Si と N の反応性が高まり良好な膜が得られ、臨界荷重が上昇したと考

Fig. 10 Results of the scratch testing.

えられる。

4. 結 言

AIP 法を用いて、電子銃で蒸発した Si と N₂ および He ガスを反応させて作製した薄膜の特性を調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) AIP 法で作製した薄膜は主として Si₃N₄ と Si からなるアモルファス状態である。
- (2) 基板電圧が低いほど、ガス圧が大きいくほど、また N₂ ガスに He ガスを混合した方が臨界荷重は大きくなり、膜特性は良好となる。

(Received November 12, 1999; Accepted April 28, 2000)

文 献

- 1) 岸本幸宏, 渡辺将臣; 精密工学会誌, 59, 833 (1993)
- 2) 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会; プラズマ材料科学ハンドブック, p. 332 (オーム社, 1992)
- 3) G. Lucovsky and D. V. Tsu; J. Vac. Sci. Technol., A 5, 2231 (1987)
- 4) G. J. Kominiak; J. Electrochem. Soc., 122, 1271 (1975)
- 5) Masao Fukutomi, Masahiro Kitajima, Masatoshi Okada, and Ryoji Watanabe; J. Electrochem. Soc., 124, 1420 (1977)
- 6) 松村義人, 黄燕清; 日本金属学会誌, 47, 991 (1983)
- 7) 大中年樹, 広橋光治; 表面技術, 45, 223 (1994)
- 8) 本間一広, 木村 隆, 川崎要造, 副島啓義; 分析化学, 23, 591 (1974)
- 9) 副島啓義; 第9回応用スペクトロメトリー, 2 A 03 (1973)
- 10) 副島啓義; 電子線マイクロアナリシス, p. 406 (日刊工業新聞社, 1997)
- 11) 馬来国弼; アモルファス薄膜, p. 18 (共立出版, 1988)
- 12) 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会; プラズマ材料科学ハンドブック, p. 384 (オーム社, 1992)
- 13) 榎本祐嗣, 三宅正二郎; 薄膜トライボロジー, p. 152 (東京大学出版会, 1994)
- 14) S. Baba, A. Kikuchi and A. Kinbara; J. Vac. Sci. Technol., A 4, 3015 (1986)
- 15) 石川宏美, 大中年樹, 広橋光治; 表面技術, 45, 296 (1994)