

マルチホロー陰極型同軸マグネトロンプラズマによる 窒化チタン薄膜の形成

松本 健*・山口 甚一郎**
藤山 寛*

Preparation of Titanium Nitride Thin Films by Using Coaxial Magnetron Plasmas with Multi Hollow Cathodes

by

Tsuyoshi MATSUMOTO*, Jin-ichiro YAMAGUCHI** and Hiroshi FUJIYAMA*

In order to prepare a protective thin film on inner wall of a metallic pipe with a small diameter, we developed a new coating method by using coaxial magnetron plasmas with multi hollow cathodes. In this method, in addition to the magnetron effect, hollow cathode discharge was realized to get high current density for lower pressure condition than that of a conventional coaxial magnetron plasma source. By using this plasma source, trial preparation of titanium nitride thin films on inner wall of a metallic pipe has been successfully performed at high deposition rate, ~ 100 [$\text{\AA}/\text{sec}$].

1. まえがき

近年のプラズマプロセスによる薄膜形成技術の進歩はめざましく、VLSI製造などの電子工業をはじめ、切削工具などの機械工業、さらには高分子やセラミックスの化学工業などの広範囲の産業分野にわたって実用化されている¹⁾。

なかでも、耐熱性・耐摩耗性・耐腐食性などの優れた機能をもつ立方晶窒化ホウ素 (c-BN) や窒化チタン (TiN) などのいわゆるニューセラミックスを、金属基板上に高速かつ密着性よくコーティングする技術は、プラズマを用いたスパッタリングやイオンプレーティングなどの物理的気相成長法 (Physical Vapor Deposition; PVD) や化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition; CVD) により、活発に研究されている²⁾。

しかしながら、最近では、原子力発電用の冷却パイプ内壁などの特殊な形状を持つ基板上に保護膜を形成

することが要求されており、新しい発想に基づく高密度プラズマ生成法の開発が期待されている。

そこで、本研究では、小口径金属細管内壁へのニューセラミックス薄膜の高速成膜を可能とする、新しいプラズマ成膜法の開発を目的とし、マルチホロー陰極型マグネトロンプラズマを提案する。高速成膜のためには細管内部に高密度プラズマを生成、維持することが必要であり、薄膜の密着性をよくするためには低気圧であることが望ましい。しかしながら、従来の同軸型マグネトロンプラズマでは、20mm以下の小口径細管内に高密度プラズマを低気圧で生成することは難しく、高速成膜が困難となっていた³⁾。

本報告では、マルチホロー陰極型電極により生成されたプラズマの電極軸方向に磁界を印加するマルチホロー陰極型同軸マグネトロンプラズマを提案し、その放電特性ならびにアルミパイプ (内径23mm) 内壁への

平成3年4月30日受理

*電気情報工学科 (Department of Electrical Engineering and Computer Sciences)

**^(株)陶通 長崎県東彼杵郡東彼杵町 (Totsu Co. Ltd., Nagasaki)

窒化チタン (TiN) 薄膜の試作について述べる。

2. マルチホロー陰極型同軸マグネトロンプラズマ

小口径のパイプ内部に低気圧高密度プラズマを生成するためにはグロー放電を維持する電子を短ギャップ中に捕捉し、中性ガス分子との衝突回数を増大させることが必要である。本章では、パイプの中心軸上に配置する陰極を4本に分割することにより、電子を陰極近傍に閉じこめるホロー陰極効果と、パイプの軸方向に磁界を印加し電子の実効的な衝突回数を増加するマグネトロンプラズマ効果の両方を実現できるマルチホロー陰極型電極構造について述べる。

2. 1 ホロー陰極効果とマグネトロンプラズマ効果⁴⁾

電極間において陰極から放出された初期電子は陽極に向かって加速される。このとき、初期電子が中性ガス分子に衝突し、その運動エネルギーによって中性ガス分子を電離させることにより、一対の正イオンと二次電子ができる。さらに、これらの電子が電界により加速され、中性ガス分子と衝突を繰り返しプラズマが生成される。ここで、気圧が低い場合には電子の平均自由行程が長くなるため、電極間での衝突回数が減少し放電が持続しない。すなわち、低気圧下において、短ギャップであればあるほど放電が開始し難しくプラズマを生成することが困難となる。

ホロー陰極効果は、陰極表面に形成されるイオンシースのシース電界により電子を反射させ、陰極近傍に電子を長時間閉じこめることにより、電子と中性ガス分子との衝突回数を増加させる効果である。その結果、通常グロー放電に比べて放電電流が飛躍的に増加し、高密度のプラズマが生成される。

一方、マグネトロンプラズマ効果は、放電電界Eに垂直な方向に印加した磁界Bにより、電子とイオンをE×B方向にドリフトさせて、電子と中性ガス分子の衝突回数を増加し、中性ガス分子の電離を促進する効果である。その結果、放電電流が増大し、プラズマ密度が高くなる。

2. 2 マルチホロー陰極型マグネトロンプラズマ電極の構造

使用した実験装置の概略図をFig. 1に示す。真空容器は長さ1.7m、内径0.35mのSUS304製で、その周囲に軸方向に均一な磁界を発生させるためのソレノイドコイルが設置されている。真空容器をロータリーポンプおよびメカニカルブースターポンプによって 1×10^{-4} Torr以下まで排気した後、純ArガスまたはArとN₂の混合ガスをマスフローコントローラによって流量を設定して所定の気圧に保った。Fig. 2に本実験で用いた

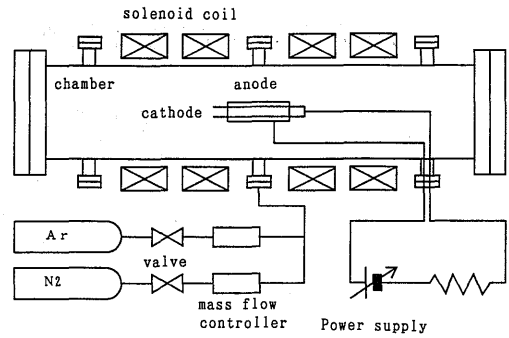


Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

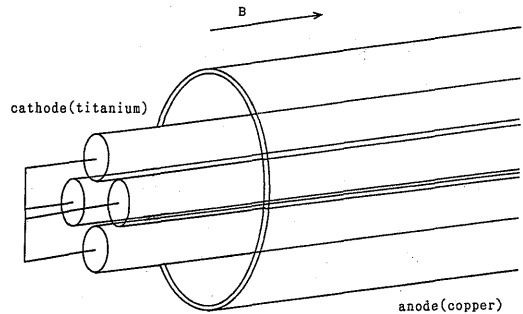


Fig. 2 Geometry of electrodes

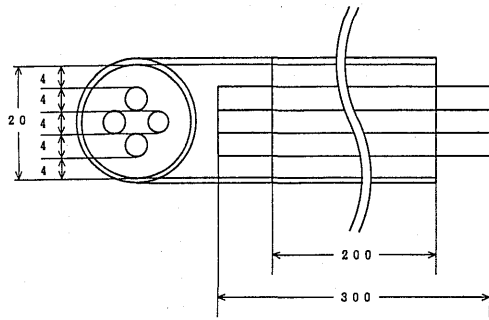
マルチホロー陰極型電極構造を示す。金属細管を陽極とし、その中心軸上に4本の陰極を配置した構造としている。Fig. 3に放電特性の測定に用いた2種類の電極の大きさを示す。(a)は本研究で新しく開発したマルチホロー陰極型電極であり、(b)は比較のために用いた従来型の同軸電極である。いずれの場合においても、陰極はチタン(Ti)製パイプ、陽極は内径20mmの銅(Cu)製パイプを用い、陰極と陽極の最短距離が4mmとなるような寸法とした。

3. 実験結果および考察

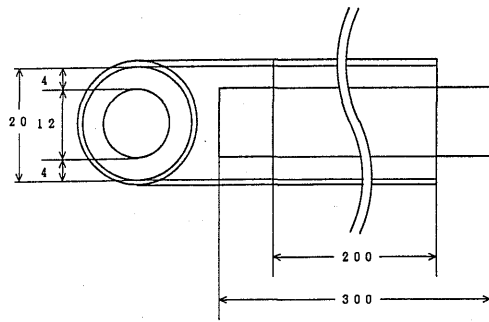
本章では、新しく提案したマルチホロー陰極型マグネトロンプラズマ構造電極の直流放電特性を調べた結果について述べる。成膜速度に大きな影響を与える放電電流について、その放電電圧、気圧および印加磁界の磁束密度に対する依存性を調べた。

3. 1 放電電圧依存性

両電極間に安定化抵抗($R=1k\Omega$)を介して直流電圧



(a) Newly-developed multi hollow cathodes

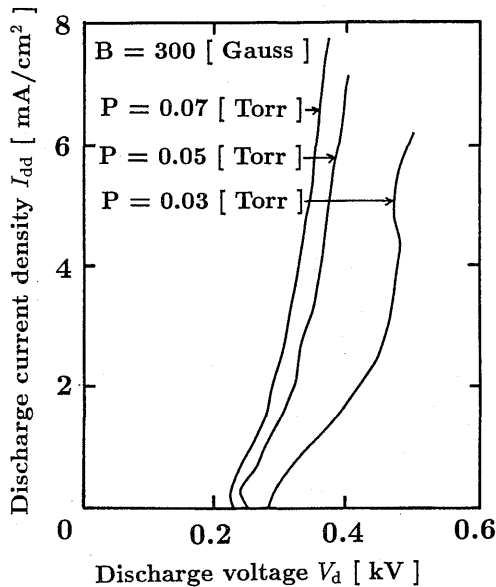


(b) Conventional cathode

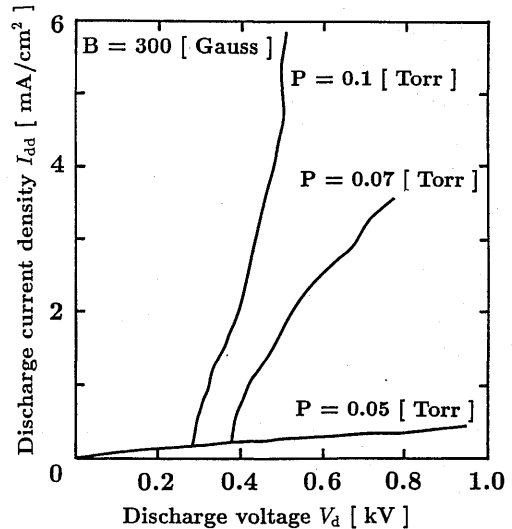
Fig. 3 Multi hollow cathodes type and coaxial type electrodes

Vを印加し、得られた放電電圧 V_d に対する放電電流密度 I_{da} の特性をFig. 4に示す。ここで、(a)はマルチホロー陰極型マグネトロン、(b)は従来の同軸マグネトロンの場合の結果である。また、印加磁束密度を $B=300$ Gaussで一定とした。(a)のマルチホロー陰極型マグネトロンでは、放電電流の立ち上がりが負特性を示し、ホロー陰極放電の特徴がはっきりと現れている。また、マルチホロー陰極の場合、通常の同軸マグネトロンに比べて動作気圧が 0.03 Torr程度でも十分大きな放電電流が得られることがわかる。 $P=0.07$ Torrの場合、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では放電開始電圧は 230 Vであり、放電電流密度 4 mA/cm²を得るのは放電電圧が 300 Vのときである。一方、同軸マグネトロン放電では放電開始電圧は 380 Vであり、放電電流密度 4 mA/cm²を得るのは放電電圧が 800 Vのときである。また、 0.05 Torr以下では、同軸マグネトロン放電では放電が開始しないのに対しマルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では大きな放電電流が得られている。

以上の実験結果から、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では、ホロー陰極効果の付加により放電開始電圧が低下し、放電電圧のわずかな増加に対して、放電電流が大きく増加することがわかる。

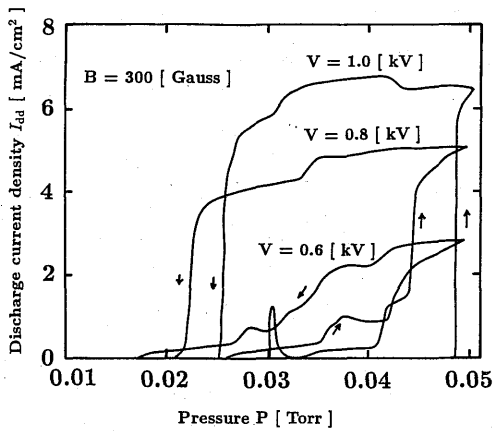


(a) Coaxial magnetron with multi hollow cathodes

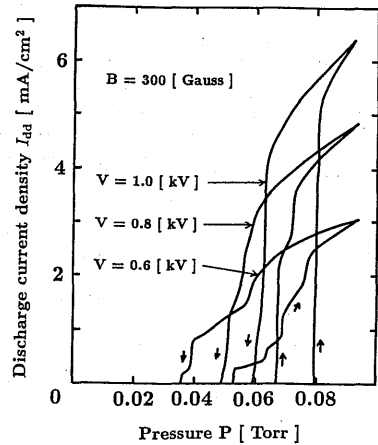


(b) Conventional coaxial magnetron

Fig. 4 Dependence of discharge current density I_{da} on discharge voltage V_d



(a) Coaxial magnetron with multi hollow cathodes



(b) Conventional coaxial magnetron

Fig. 5 Dependence of discharge current density I_{dd} on pressure P

3. 2 気圧依存性

Fig. 5は放電電流密度 I_{dd} の気圧 P に対する依存性を電源電圧 V をパラメータとして測定したものである。(a)はマルチホロー陰極型マグネトロン、(b)は従来の同軸マグネトロンの場合の結果である。(a)と(b)を比較すると、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では、気圧 $P=0.05$ Torr以下でも放電しているのに対し、同軸マグネトロン放電では 0.05 Torr以上でないと放電していない。また、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では、ヒステリシスループが広く、放電を維持している間は放電電流がほぼ一定であることがわかる。電源電圧 $V=800$ Vの場合、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では放電が可能となる最低気圧(放電開始気圧)と放電を維持できる最低気圧(放電停止気圧)がそれぞれ、 0.03 Torr、 0.02 Torrであり、放電電流密度は 5 mA/cm²程度で安定している。一方、同軸マグネトロン放電では放電開始気圧と放電停止気圧がそれぞれ 0.07 Torr、 0.05 Torrであり、放電電流密度は最高値で 5 mA/cm²程度である。

以上の実験結果より、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電は、同軸マグネトロン放電に比べて、より低気圧下でプラズマを生成できるうえ、放電停止まで高い放電電流を維持できることがわかった。この優れた特性は、ホロー陰極効果とマグネトロン効果の相乗効果の結果得られたものと考えられる。ここで、電源電圧が低いほど放電開始気圧が低いのは初期電子を放電空間に捕捉しやすいためであろう。

3. 3 印加磁束密度依存性

Fig. 6に放電電流密度 I_{dd} の印加磁束密度 B に対する変化を示す。(a)のマルチホロー陰極型マグネトロンでは $P=0.05$ Torrのときの結果を、また(b)の同軸マグネトロンでは $P=0.07$ Torrのときの結果を示している。両者とも磁界により放電電流密度が増加するマグネトロン効果特有の現象が現れている。また、同軸マグネトロン放電では、 $P=0.05$ Torrのとき、 $V=600$ Vで $I_{dd}=1.3$ mA/cm²程度とマルチホロー陰極型に比べ低い値しか得られず、本実験においてもマルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電の有利性が確認された。

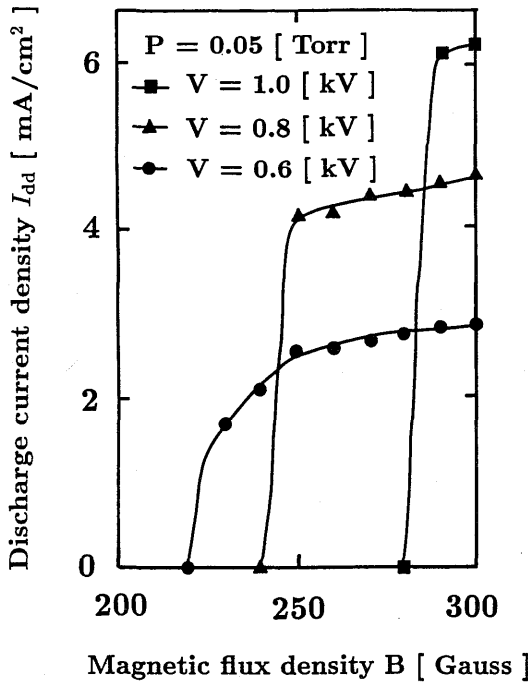
以上の種々の実験結果から、従来の同軸マグネトロン放電に比較して、マルチホロー陰極型同軸マグネトロン放電では、より低気圧化、大放電電流化が実現されることが実験的に示された。

4. TiN薄膜の試作

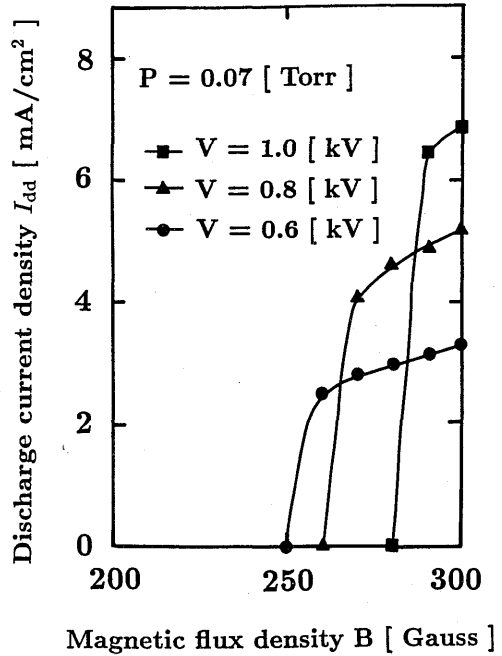
これまでの実験結果から、本研究で開発したマルチホロー陰極型同軸マグネトロンプラズマ源が低気圧・大放電電流を実現する優れた特性をもつことが示された。本章では、この装置を用いて内径23mmのAlパイプの内壁にTiN薄膜を試作し、その成膜特性および膜の分析結果について調べた。

4. 1 成膜条件

密着性の良い薄膜をスパッタリングにより高速で形成するための条件として、低動作気圧であることおよび放電電流が大きいたことが挙げられる。これより、気圧を 0.05 Torr、印加磁束密度を 300 Gauss、電源電圧を



(a) Coaxial magnetron with multi hollow cathodes



(b) Conventional coaxial magnetron

Fig. 6 Dependence of discharge current density I_{dd} on magnetic flux density B

800Vに設定した。また、動作ガスとしてArとN₂の混合ガスを用い、その分圧比を95：5、成膜時間を1時間とした。

4. 2 成膜速度

Fig. 7～9に本方法によって得られた薄膜の写真を示す。Fig. 7では、Alパイプの内壁に金色の膜が形成されているのがわかる。Fig. 8は、電子プローブ微小分析法 (EPMA) による表面観察結果である。薄膜が粒状となって付着しているのがわかる。ピンポイントは基板自身の成膜前の汚損が原因と思われる。また、Fig. 9は膜の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察したものであるが、これより、膜厚が30～40 μ mの均一な膜が形成されていることがわかる。これより算出された成膜速度はおおよそ100 $\text{\AA}/\text{sec}$ となり、従来のスパッタ成膜装置と比較して一桁以上も速い成膜速度となっていることがわかった。このような高速の成膜は反応性スパッタのみでは考えにくく、大放電電流のために加熱されたチタン陰極からの蒸発に起因する蒸着と反応性スパッタが同時に起こる新しい成膜過程が実現されているものと考えられる。

4. 3 膜質分析

得られた薄膜の膜質を、EPMAおよびX線光電子分光法 (ESCA) を用いて分析した。また、膜の同定のため、基板に2cm程度の穴を設け、その外部にガラス基板を設置して成膜し、X線回折により分析を行った。それぞれの分析結果をFig. 10～13に示す。

1) EPMAによる分析結果

成膜した資料をEPMAを用いて定量分析を行った結果をFig. 10に示す。(a)はTiを検出したもので、ピークが中央からずれた位置にある。このことから、膜はTi化合物であることがわかる。一方、(b)はAlを検出したものであるが、30～40 μ mと厚いためにAlのピークは検出されず、Tiの3番目のピークが検出された。

2) ESCAによる分析結果

ESCAによる分析結果をFig. 11に示す。(a)はTiの結合エネルギースペクトルである。454.8eVにシフトしたピークが観測されTiNが形成されていることがわかる。また、(b)は窒素の結合エネルギースペクトルを示す。TiNであることを示すシフトした窒素のピークが観測されている。以上の分析結果から、形成された薄膜がTiNであることが同定された。Fig. 12はエッチングによるC, O, N, TiおよびAlの深さ分析の結果で

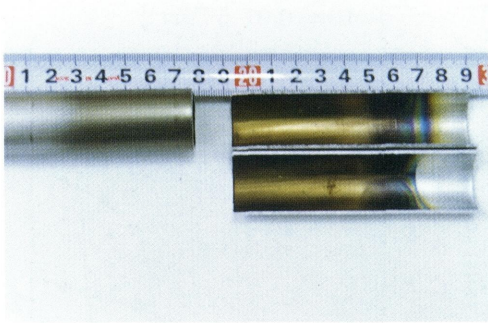


Fig. 7 Prepared TiN film inside the Al pipe

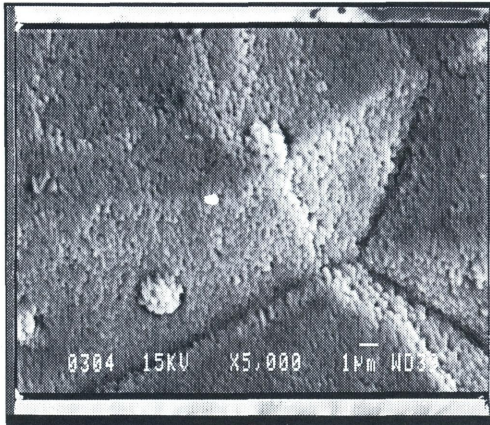


Fig. 8 Surface observation by EPMA

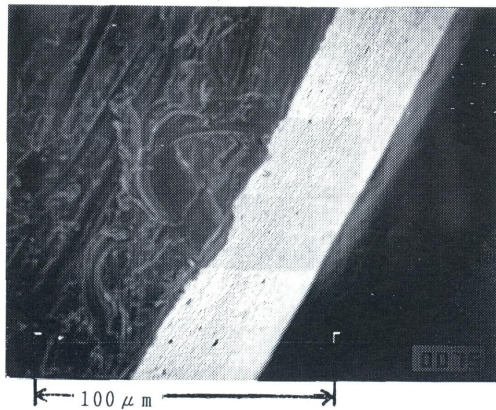
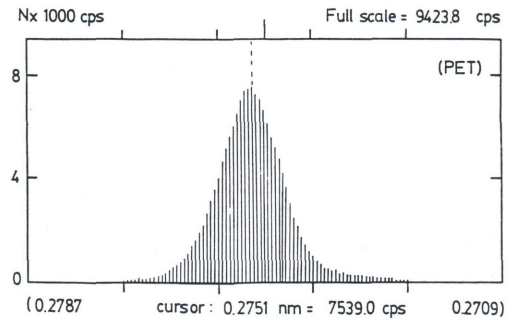
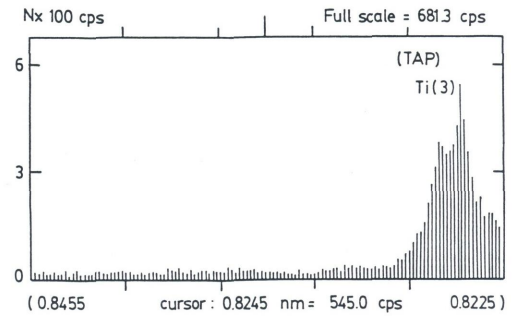


Fig. 9 Surface observation by SEM



(a) Detection of Ti



(b) Detection of Al

Fig. 10 Quantitative analysis by EPMA

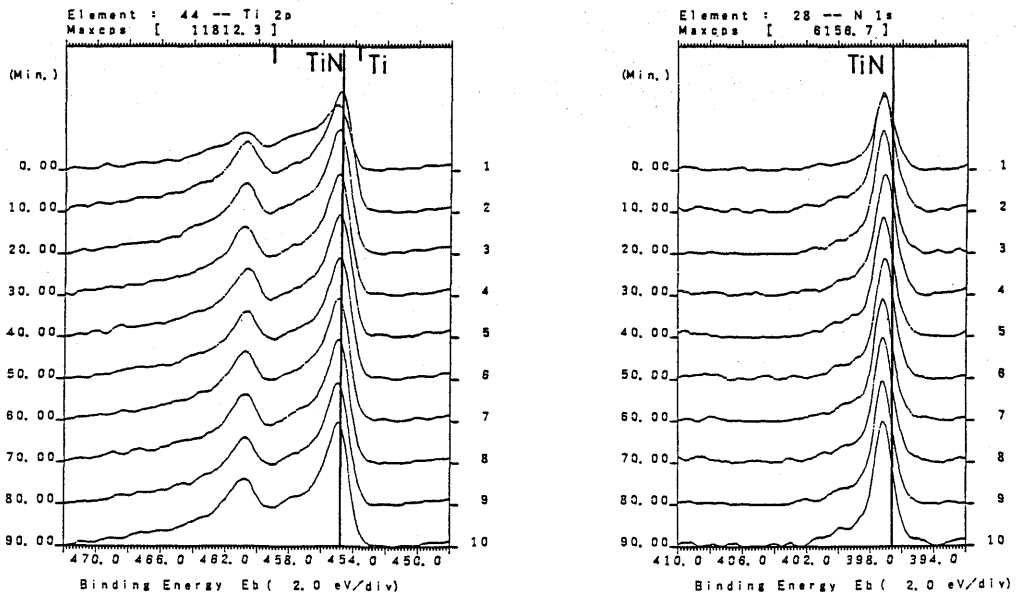
ある。80分のエッチング時間を経てもなおTiとNが観測されているが、Alは観測されていない。このことより、形成された膜の膜厚が極めて厚いことがわかる。ここで、Cが観測されているのはケミカルシフトによるずれを補正するために参照信号としてCHを用いたことによるものであり、Cが膜中に含まれていることを示しているのではない。

3) X線回折法による分析結果

X線回折法による形成されたTiN薄膜の構造を測定した結果をFig. 13に示す。TiN特有の5本のピークがすべて観測され、形成された膜がTiNであると断定された。

5. まとめ

小口径金属パイプ内壁に機能性セラミックス薄膜を高速で形成するためのプラズマ源として、マルチホロー陰極型同軸マグネトロンプラズマ源を開発した。この新しいプラズマ源の放電特性を調べた結果、従来の同軸型マグネトロン放電に比べて、より低気圧で大



(a) Detection of Ti2p

(b) Detection of N1s

Fig. 11 Quantitative analysis by ESCA

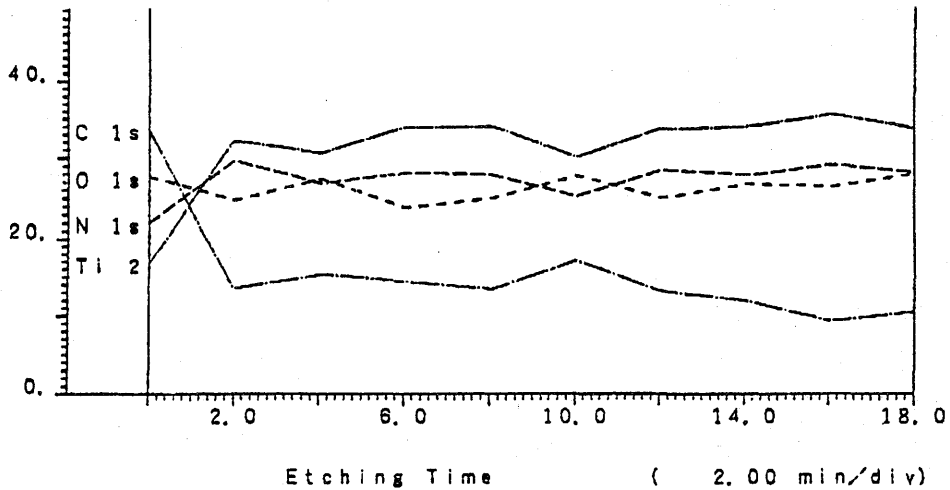


Fig. 12 Depth profile of C, O, N, and Ti in the film

放電電流密度が得られることがわかった。このプラズマ源を用いてAlパイプ（内径23mm）内壁に窒化チタン（TiN）薄膜を試作し、その膜厚と膜質を分析した。その結果、従来のスパッタ装置に比べて一桁以上も速い100 Å/secの成膜速度でTiN膜が形成されていることがわかった。

今後、このプラズマ源により生成されたプラズマの電子密度、電子温度などのプラズマパラメータならびに陰極加熱特性などを調べ、その成膜過程についてより詳しい研究を進める予定である。

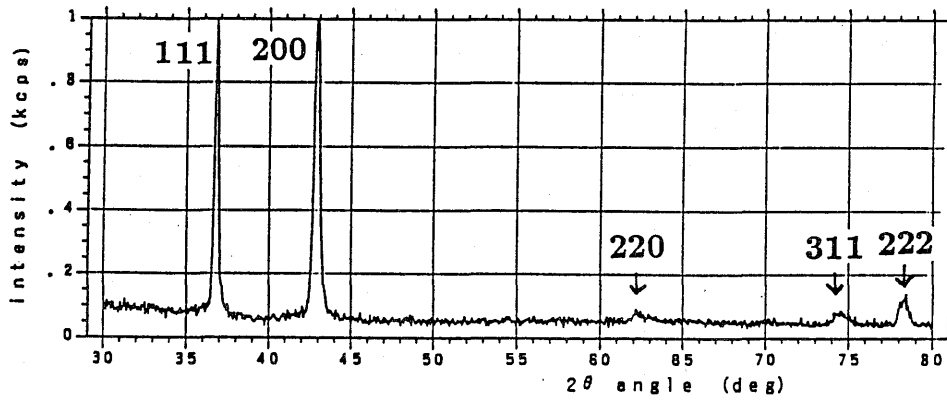


Fig. 13 Identification analysis by X ray diffraction

謝 辞

本研究を進めるにあたり、実験に協力していただいた卒業生の江口貞秀氏（現トヨタ自動車）と（株）陶通研究所ならびに薄膜の膜質分析にご協力いただいた長崎県工業技術センターの馬場恒明博士、長崎県窯業試験場の試験課研究員武内浩一氏に謝意を表します。

おわりに、本研究は長崎大学地域共同研究センターの平成2年度共同研究として実施されたものであることを付記する。

参考文献

- 1) B. N. Chapman, 「プラズマプロセッシングの基礎」電気書院（1985）
- 2) 竹田博光, 「セラミックコーティング」日刊工業新聞社（1987）
- 3) L. Holland, 「Science & Tecnology of Surface Coating」Academic press, London and New York（1974）
- 4) 電気学会, 「放電ハンドブック」（1974）