

プラズマイオン注入法および各種ドライプロセス法 によって作製した TiN の耐食性評価

姫路工業大学工学部 東欣吾, 森田隆平, 八束充保
井上尚三, 内田仁
豊橋技術科学大学 宮野竜一, 滝川浩史
大阪大学接合科学研究所 小林明

Corrosion Resistance of TiN Prepared by Plasma-Based Ion Implantation and Various Dry Processes

Kingo AZUMA, Ryuhei MORITA, Mitsuyasu YATSUZUKA, Shozo INOUE,
Hitoshi UCHIDA, Ryuichi MIYANO*, Hirofumi TAKIKAWA*, Akira KOBAYASHI**

Faculty of Engineering, Himeji Institute Technology

* Toyohashi University of Technology

**Joining and Welding Research Institute, Osaka University

Abstract

The corrosion resistance of TiN surface prepared by plasma-based ion implantation (PBII) was compared with that of TiN coating films prepared by sputter deposition, shielded vacuum arc deposition and plasma spray. The corrosion test with the anode polarization curve shows that the PBII sample has the best corrosion resistance. The SEM observation indicates that there is no pinhole on the TiN surface prepared by PBII. On the other hand, a lot of pinholes are observed in the TiN coating films prepared by the other dry coating processes.

Keywords : titanium nitride, corrosion resistance, plasma-based ion implantation, sputtering deposition, shielded vacuum arc deposition, plasma spraying

1. はじめに

近年、金属や半導体への高密度イオン注入を行う方法としてプラズマイオン注入 (Plasma-Based Ion Implantation; PBII) が注目されている^{1,2)}。PBII 法は、イオン注入対象となる試料を直接プラズマ中に設置し、試料に負の高電圧パルスを印加してイオン注入を行う方法である。PBII 法は従来のイオン注入装置と比較して、(1)複雑な形状の試料にも対応できる、(2)ビーム電流が大きく、処理時間が短い、(3)大面積の試料への対応が可能、(4)装置の構造が単純で安価である、等の特徴を有する。このため、PBII 法の産業への応用が期待されている。PVD 法や CVD 法で作製される TiN 膜は硬度が高く、耐摩耗性や耐食

性に優れている³⁾。しかし、膜内にはピンホール欠陥など様々な微小欠陥が存在するため耐食性改善には多くの課題がある⁴⁾。これに対して、PBII 法による高密度イオン注入を行えば、微小欠陥がなく、耐食性に優れた TiN 膜の創製が期待できる。筆者らは、これまで PBII 法によって窒素イオンを純チタンに注入することにより TiN 層を作製し⁵⁾、その耐食性が著しく向上することを確認した^{6,7)}。本論文では、PBII 法を用いて純 Ti 表面に窒素イオンを注入して作製した TiN 膜と他の各種ドライプロセス（スパッタリング法、シールド型真空アーク蒸着法、プラズマ溶射）により Ti 表面に作製した TiN 膜の耐食性を評価し、成膜プロセスと耐食性との関係を調べた結果を報告する。

2. PBII 法

PBII 法の原理を Fig. 1 に示す。プラズマ中に試料を設置すると、試料の周りの電子は排除され、その後には初期シースが形成される⁸⁾。プラズマは導電性が高いため、試料に負の高電圧パルスを印加すると、シース領域に全電圧が印加され、シース電場が生じる。このため、シース領域に存在するイオンは試料に向かって加速され、試料表面に到達後試料内部に注入される。さらに時間が経過すると、プラズマとシース領域の境界部であるシース端からイオンが供給されると同時に電子がプラズマ側へ追い返される。このため、プラズマは侵食され、シース領域が時間とともに拡大するが、試料に印加されている電圧を切るとプラズマは拡散により元の状態へ回復する。球状試料におけるシース端の拡大速度は次式で与えられる⁹⁾。

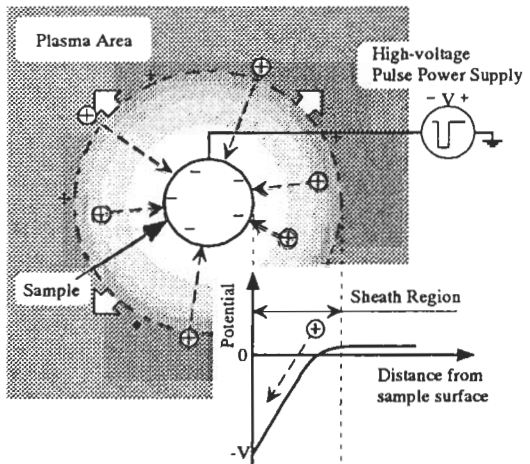


Fig. 1 Principle of PBII

ここで、 r はシースの半径、 V は印加電圧、 n はプラズマ密度、 q はイオンの電荷、 M はイオンの質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 v_d はイオンのドリフト速度で $v_d=(T_e/M)^{1/2}$ 、 T_e は電子温度、 α は試料形状によって決まる関数で、球電極の場合は次式で与えられる。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{4\epsilon_0}{9 \times 0.611n} \sqrt{\frac{2}{qM}} \frac{V^{3/2}}{r^2 \alpha^2} - v_d \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 r はシースの半径、 V は印加電圧、 n はプラズマ密度、 q はイオンの電荷、 M はイオンの質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 v_d はイオンのドリフト速度で $v_d=(T_e/M)^{1/2}$ 、 T_e は電子温度、 α は試料形状によって決まる関数で、球電極の場合は次式で与えられる。

$$\alpha = \gamma - 0.3\gamma^2 + 0.075\gamma^3 - 0.0143182\gamma^4 + 0.0021609\gamma^5 - 0.0002679\gamma^6 + \dots \quad \dots \dots (2)$$

ここで、 $\gamma = \ln(r_p/r)$ 、 r_p は試料半径である。シース半径 r は式(1)を $t=0$ のとき $r=r_m$ という初期条件の下で積分することにより求まる。ただし、 r_m は初期シース半径である。

ドーズ量は式(1)から算出したシース長を用いて計算する。試料およびホルダーの形状を球と仮定すると、イオンドーズ量 D は

$$D = \frac{ft}{qS} \int_0^r 4\pi r^2 J dt \quad \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。ここで、 T は印加電圧のパルス幅、 f は繰り返し周波数、 S は球の表面積で、 J は Child-Langmuir の式

$$J = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{M}} \frac{V^{3/2}}{r^2 \alpha^2} \dots \dots \dots (4)$$

で与えられるイオン電流密度である。注入イオン（原子1）と試料の構成元素である標的原子（原子2）の原子番号 X と質量数 Y にそれぞれ添え字 1,2 を付けると、イオンの投影飛程 R [mm]は、実用単位を用いて、

$$R = \frac{1.1 \times 10^{25}}{A} \frac{Y_1 + Y_2}{3Y_1 + Y_2} \frac{(X_1^{2/3} + X_2^{2/3})^{1/2}}{X_1 X_2} E \dots \dots \dots (5)$$

によって表される¹⁰⁾。ただし、 A は原子2の密度[cm⁻³]、 E は注入エネルギー[keV]である。注入されたイオンは投影飛程を中心とした正規分布で近似されるため、深さ z におけるイオン密度（ドーパ量） $P(z)$ は、

$$P(z) = \frac{D}{2.5\Delta R} \exp\left[-\frac{(z-R)^2}{2\Delta R^2}\right] \dots \dots \dots (6)$$

と書ける。ここで、 ΔR は $R(z)$ の標準偏差である。

3. 実験装置と方法

3.1 PBII 装置

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。真空容器はステンレス製で、内径 38 cm、全長 1 m の円筒形であり、ターボ分子ポンプを用いて約 1×10^{-4} Pa まで排気した。直径 0.2 mm のタングステン線を 8 本並列にしたヒータバスケットを 2 組直列につないで陰極とし、真空容器壁面を陽極とすることで、熱陰極直流放電により動作ガスである窒素を電離し、プラズマを生成した。2 組のヒータバスケットを用いることによって軸方向に一樣なプラズマを生成した。試料である純 Ti 板を真空容器中央に置き、これに電圧 -10 kV、パルス幅 10 μ s、繰り返し周波数 100 Hz の高電圧パルス

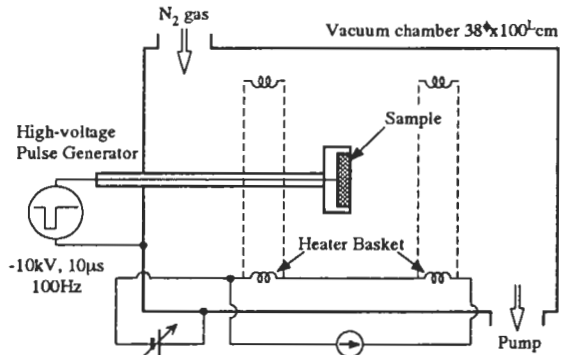


Fig. 2 Schematic of the PBII setup

を印加して窒素を注入した。試料は円柱状試料ホルダーの平板部分に導電性の両面テープにより固定した。イオン注入している間、ガス圧力を 0.1 Pa に保ち、試料は水冷した。

3.2 耐食性の評価方法

試料の耐食性はアノード分極特性を測定することによって評価した。アノード分極特性は Fig. 3 に示す全自動分極測定装置（北斗電工(株), HZ-1A）を用い、動電位法により測定した。電解液は、特級試薬 H₂SO₄（97%含有、ナカライテクス(株)）と蒸留水とを調合した

25°C の 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ 溶液を用いた。溶液を 1 時間 N₂ 脱気することによって、溶液中の溶存酸素を除去した後、測定を行った。試料はフッ化炭素製のホルダーに固定し、露出面積 1 cm² を残してそれ以外の部分は電解液から絶縁した。アノード分極特性は、試料を溶液に浸した後、直ちに試料の電位を -500 mV (vs. Ag/AgCl) に設定し、+800 mV まで 0.5 mV/s の一定速度で掃引することにより得た。

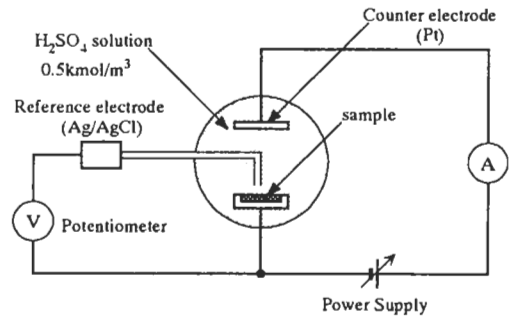


Fig. 3 Schematic of anode polarization testing

4. 実験結果

4.1 イオン注入と TiN の形成

プラズマ密度 1.6×10^{10} cm⁻³ で窒素イオンを 1 h 注入した試料を ESCA/AES (アネルバック・ファイ株, MODEL-255) で測定した。Fig. 4 に試料に含有される各種元素の深さ方向の濃度分布を示す。AES スペクトルでは Ti の放射電子エネルギーは 418 eV にメインピークを、N は 379 eV にピークを持つが、N (379 eV) は Ti のサブピークが 387 eV と近接しているため、N の分布は N (379 eV)+Ti (387 eV) で表されている。なお、O (513 eV) は試料表面の酸化皮膜、C (271 eV) は試料表面の吸着元素の影響である。Fig. 4 に示すように、深さが約 80 nm 以上になると Ti のメインピークとサブピークの強度がともに一定になっているため、窒素はほとんど存在しないと考えられる。メインピークとサブピークの感度が異なることを考慮して、N (379 eV)+Ti (387 eV) から Ti (418 eV) を差し引き、窒素イオンの濃度分布を求めたところ、濃度分布の最大値は表面から約 20 nm のところであった。

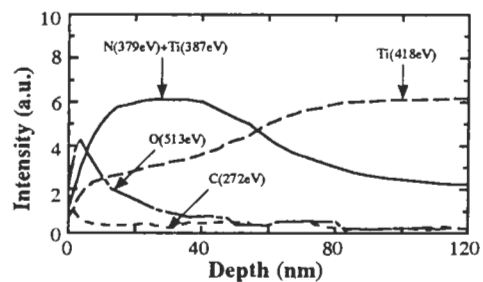


Fig. 4 AES depth profile of ion-implanted titanium.

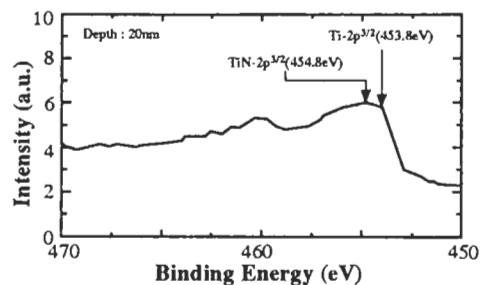


Fig. 5 ESCA spectrum of ion-implanted in titanium after removing 20 nm from the surface.

試料表面から約 20 nm の位置で測定した ESCA スペクトルを Fig. 5 に示す。なお、評価した試料はプラズマ密度 2.0×10^{10} cm⁻³ で 10 h 窒素イオンを注入したものである。Fig. 5 において、結合エネルギーのピーク値は Ti-2p_{3/2}(453.8 eV) よりも高エネルギー側へ 1eV シフトした TiN-2p_{3/2}(454.8 eV) に一致した。このことから TiN が形成されていることが確認できた。

4.2 耐食性の評価

窒素イオンのドーピング量を変化させて作製した試料のアノード分極特性を Fig. 6 に示す。なお、試料の作製はプラズマ密度 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の条件下で、注入時間を 10 min (ドーピング量 $0.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)、30 min ($1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) として作製したものである。Fig. 6 より、窒素の注入量が増加すると、アノード溶解電流密度が急激に減少していることがわかる。

窒素イオンを注入した試料の耐食性を定量的に評価するために、未注入試料が不動態化する電位 0.2 V におけるそれぞれの試料の電流密度を比較した。Fig. 7 は未注入試料の電流密度で規格化したイオン注入試料の電流密度をドーピング量に対してプロットしたものである。Fig. 7 でドーピング量が Ti の原子密度 $5.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ のおよそ 1/50 を越えると、電流密度が急激に減少し、1/10 を越えるとほぼ一定値になった。この領域の電流密度は未注入試料に比べて二桁近く減少している。このように PBII による窒素イオン注入により耐食性が著しく向上することが判明した。

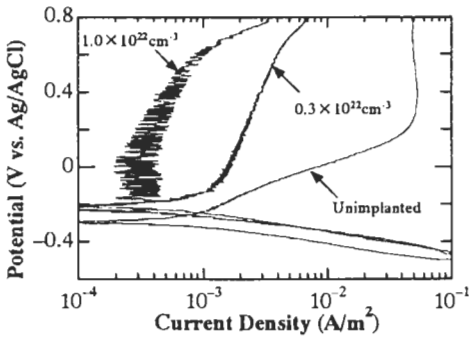


Fig. 6 Anodic polarization curves of ion-implanted titanium for various doping concentration.

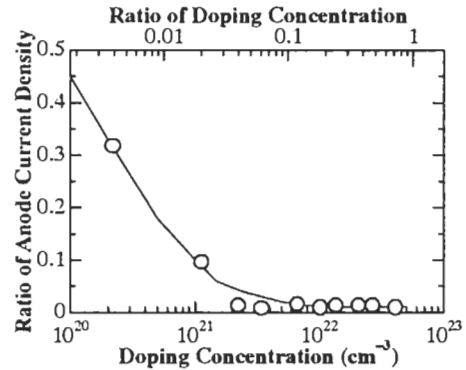


Fig. 7 Normalized dissolution current density of ion-implanted titanium as a function of doping concentration.

4.3 成膜法の違いによる耐食性の比較

TiN 膜の作製法による耐食性の違いを比較するため、各種のドライプロセス法で TiN 膜を作製し、その耐食性を調べた。Table 1 に各種ドライプロセスの成膜条件を示す。成膜に使用したドライプロセスはスパッタリング法、シールド型真空アーク蒸着法およびプラズマ溶射法の 3 種である。スパッタリング法は、マグネトロン効果によりターゲット表面に生成される高密度プラズマから供給されるイオンがターゲットを叩くことによってターゲット原子を空間中に放出させ、成膜を行う方法である¹¹⁾。シールド型真空アーク蒸着法は、試料とターゲットとの間にシールド板を置き、ターゲット表面に形成される真空アークにより陰極から蒸発してくる金属イオン蒸気のなかからドロップレットと呼ばれる金属微粒子を除去して反応性成膜を行う方法である^{12,13)}。プラズマ溶射法は、ターゲット原子で構成された微粒子を含有する噴流をアーク放電で生じた高密度プラズマで加熱して微粒子を溶融させ、試料に吹きつける方法である¹⁴⁾。

Table 1 The deposition parameter of various processes.

成膜方法	成膜条件	膜厚
PBII	Electron density: $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, Electron Temperature: 1.4 eV N ₂ gas pressure: 0.1 Pa Bias voltage: -10 kV, Pulse width: 10 μs , Repetition rate: 100 Hz Ion-implanted time: 30 min	0.03 μm
Sputtering Deposition	Target: Ti, RF input power: 300 W Ar gas pressure: 0.4 Pa, N ₂ gas pressure: 3×10^{-3} Pa Deposition time: 30 min	1 μm
Shielded Arc Deposition	Target: Ti, Arc Current: 50 A N ₂ gas flow rate: 20 ml/min, Gas pressure: 1.0 Pa Substrate table position: 250 mm, Shielded plate position: 100 mm DC bias voltage: -500 V Deposition time: Ti 10 min, TiN 20 min	0.3 μm
Plasma Spraying	Plasma input power: 20 kW N ₂ gas flow rate: 130 l/min, Ti powder feed time: 10 g/min Spraying time: 2 s	30 μm

各ドライプロセスで TiN 膜を形成した試料のアノード分極特性を測定した結果を Fig. 8 に示す。試料の基板には純チタン板を用い、前処理として湿式エメリー研磨 (#1000) を施した。スパッタリング法で成膜された TiN 膜のアノード分極特性は未処理の試料とほとんど変わらない (Fig. 8(a))。これに対して、シールド型アーク蒸着法ではアノード溶解分極電流密度が未処理試料の 40% 程度に減少している (Fig. 8(b))。プラズマ溶射法においてもアノード溶解分極電流密度が減少しているが、シールド型アーク蒸着法に比べると減少幅が小さい。しかし、いずれのプロセスも PBII 法での作製された TiN 膜に比べるとアノード溶解電流密度は一桁以上大きいことが判明した。

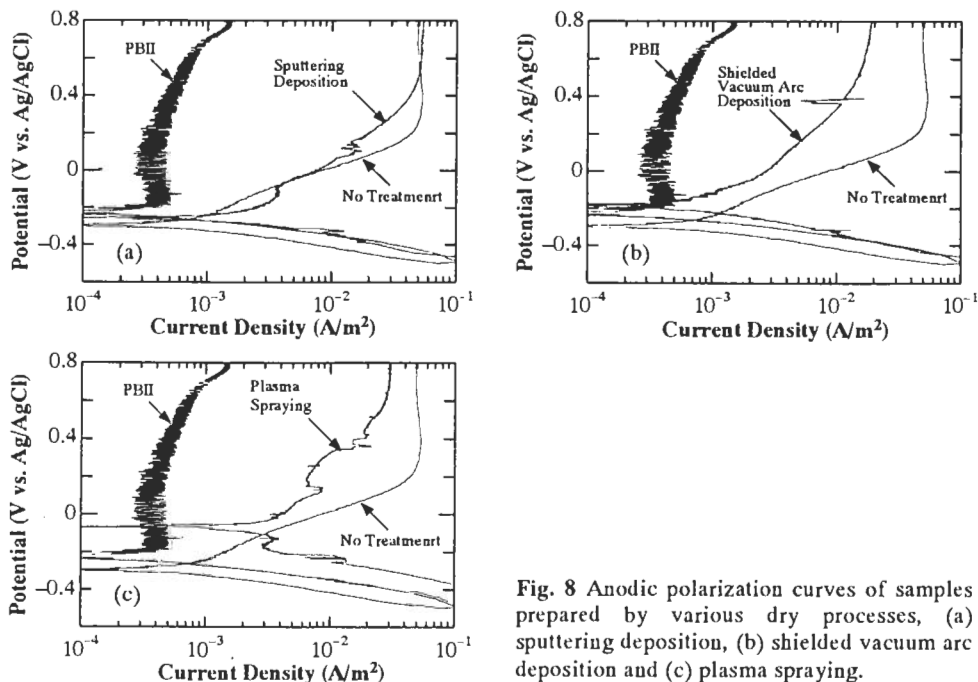


Fig. 8 Anodic polarization curves of samples prepared by various dry processes, (a) sputtering deposition, (b) shielded vacuum arc deposition and (c) plasma spraying.

各試料表面の SEM 写真を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a) は未処理試料の表面写真である。PBII 法では、表面状態は未処理試料とほとんど変化していない (Fig. 9(b))。これに対して、スパッタリング法では、Fig. 9(c) にみられるように表面に多数のピンホールが存在している。シールド型アーク蒸着法でもピンホールが存在するが、その密度はスパッタリング法に比べて非常に低い (Fig. 9(d))。これは、シールド型真空アーク蒸着法ではターゲットと試料の間にシールド板があることからピンホールの原因になりやすい巨大クラスタ粒子が試料表面に到達する確率が低くなるためであると考えられる。プラズマ溶射法では、Fig. 8(e) にみられるように、かなり隙間の多い膜となっている。表面の欠陥は腐食の基点となるため、表面にピンホールなどの欠陥が多ければ、膜表面の溶解量が多くなる。また、溶液が欠陥を通過して基板に達する可能性も高くなるため、基板自身の溶解が発生することも考えられる。したがって、PBII 法で作製した TiN 膜の耐食性が他のドライプロセスに比べて格段によいのは表面上にピンホールなどの欠陥を作らずに TiN 膜を形成できるためと考えられる。

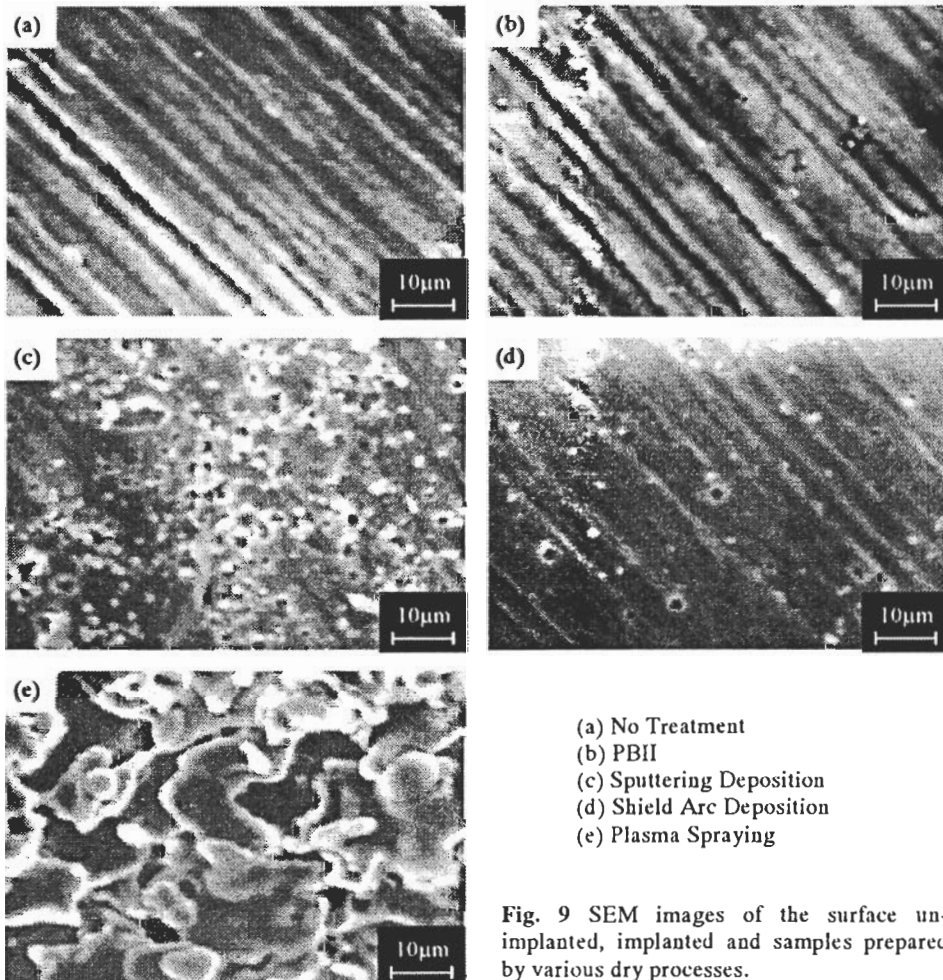


Fig. 9 SEM images of the surface un-implanted, implanted and samples prepared by various dry processes.

5. まとめ

電圧 -10 kV、パルス幅 10 ms、繰り返し周波数 100 Hz の加速電圧を用いた PBII 法により純 Ti 板に窒素イオンを注入し、TiN 膜を作製した。窒素イオンのドーブ量が Ti の原子密度 $5.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の約 1/50 を越えると耐食性が著しく向上した。また、シールド型真空アーク蒸着法、プラズマ溶射法およびスパッタリング法で作製した TiN 膜の耐食性をアノード分極法で調べた結果、PBII で生成した膜の耐食性が最も優れていた。PBII で生成した TiN 膜の耐食性が優れているのは表面上にピンホールなどの欠陥を作らないためと考えられる。

参考文献

- 1) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala and N. C. Tran : "Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials", *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, pp. 4591-4596 (1987)
- 2) J. Tendys, I. Donnelly, M. J. Kenny and J. T. Pollock: "Plasma immersion ion implantation using plasmas generated radio frequency techniques", *Appl. Phys.*, Vol. 53, pp. 2143-4145 (1988)
- 3) 材料技術研究会編集:「実用表面改質技術総覧」, 産業技術サービスセンター, p. 147 (1993)
- 4) 杉本克久:「耐食性コーティング膜の欠陥評価の現状」, 材料と環境, Vol. 44, p. 308 (1995)
- 5) 三木真一・八束充保・橋本好幸・山崎徹・内田仁:「プラズマソースイオン注入法による TiN の形成」, プラズマ応用科学, Vol. 5, pp. 69-75 (1997)
- 6) 三木真一・八束充保・橋本好幸・山崎徹・内田仁:「高エネルギー・高密度イオン注入によって作製した TiN 膜の特性評価」, 電気学会論文誌, 119-A, pp. 587-592 (1999)
- 7) M. Yatsuzuka, S. Miki, R. Morita, K. Azuma, E. Fujiwara and H. Uchida: "Enhanced Corrosion Resistance of TiN Prepared by Plasma-based Ion Implantation", *Advances in Applied Plasma Science*, Vol. 2, pp. 389-394 (1999)
- 8) M. A. Lieberman: "Model of plasma immersion ion implantation", *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, p. 2926 (1989)
- 9) 三木真一・八束充保:「高エネルギー・高密度イオン注入によるイオンソースの空間的・時間的進展と崩壊」, 電気学会論文誌, 119-A, pp. 599-604 (1999)
- 10) J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davis: "Implantation in Semiconductors", *Academic Press, New York and London*, Chap. 2 (1970)
- 11) K. Tominaga, S. Inoue, R. P. Howson, K. Kusaka and T. Hanabusa: "TiN Films Prepared by Unbalanced Planar Magnetron Sputtering Under Control of Photoemission of Ti", *Thin Solid Films*, Vol. 281-282, pp. 182-185 (1996)
- 12) H. Takikawa, K. Shinsako and T. Sakakibara: "TiN/Ti formation by vacuum arc deposition with droplet shield plate", *Thin Solid Films*, Vol. 316, pp. 73-78 (1998)
- 13) R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa and T. Sakakibara: "Preparation of Metal Nitride and Oxide Thin films Using Shielded Reactive Vacuum Arc Deposition", *Advances in Applied Plasma Science*, Vol. 2, pp. 153-160 (1999)
- 14) A. Kobayashi and M. Yanagihara: "Formation of TiN Coating by Gas Tunnel Type Plasma Reactive Spraying", *Advances in Applied Plasma Science*, Vol. 2, pp. 231-238 (1999)