

大気圧プラズマを用いたアルミニウム蒸着膜の酸化処理に関する検討

江藤 亘平, 江口 陽人, 大前 洸斗

Surface Oxidation of Aluminum Thin Films by Atomic Pressure Plasma

Kohei Eto, Takahito Eguchi and Hiroto Oomae

Abstract

The effect of atomic pressure plasma process time on evaporated aluminum thin films was studied. Process time was over the range 10-50 min. In the results, the roughness was increased with increasing process time. The thin films were peeled off during the process. The diffuse reflectance did not change after the exposure of plasma.

Keyword: Atomic pressure plasma, Aluminum thin films, Surface modification

1. はじめに

酸化アルミニウム（アルミナ）は α アルミナと γ アルミナの結晶構造を持つ。またそれらの非晶質であるアモルファスアルミナがある。 α アルミナのバンドギャップは9.5 eV [1], γ アルミナは8.7 eV [2], アモルファスアルミナは3.2 eV [3]と報告されている。結晶構造にかかわらず広いバンドギャップを有することから、アルミナは絶縁材料として広く利用されている。

蒸着したアルミニウム薄膜を酸化させる方法には、熱酸化とオゾンによる酸化がある。熱酸化の過程は、 $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$ が考えられる[4]。450°C以下では、得られる酸化膜の厚さは5 nm程度であり、結晶構造も無定形に近い。これに対して500°C以上では、 γ - Al_2O_3 の結晶性の酸化膜が厚く成長する。その厚さは数十 nmに達する。しかし、加熱を伴うため耐熱性でない基板上に蒸着したアルミニウムの酸化には適用できない。

一方、オゾンの暴露では7 nmほどのアルミナ膜が得られると報告されている。酸化源である酸素原子 O, 酸素 O_2 , オゾン O_3 のそれぞれの酸化電位は、2.42, 1.23, 2.07 V であり、酸素原子よりも安定なオゾンはフッ素に次いで酸化力が高いため、酸化膜を得るのに有用である。オゾンを生成するには、まず酸素分子 O_2 を酸素原子 O に分解し、酸素分子 O_2 と結合させる必要がある。 O_2 の解離エネルギーは5.1 eV であるが、 O_2 を酸素原子に分解する方法として、誘電体バリア放電が知

られている[5]。誘電体バリア放電はプラズマ放電の一種で電極間の気体分子をイオン化させることができる。

誘電体バリア放電は、電極間に誘電体バリアを挟み、その中に導入したガス中に高電圧を印加することで絶縁破壊が起こり、電極から電極へ生じる放電のことである。誘電体バリア放電では、パルス放電は10-100 ns しか持続しないため、アーク放電に移行する前に終了するため発熱を伴わない[6]。また、ヘリウム He 中で誘電体バリア放電をおこなうと安定で均一なグロー状の放電が得られ、これを大気圧グロー放電と呼んでいる[7]。このときの印加電圧は数 kHz から数十 kHz の交流電圧である。また、ガスには He の他に He で希釈したガスを用いることができる[8]。励起状態となった He により O_2 を分解し、オゾンを得ることができる。しかし、アルミニウム薄膜をプラズマ中に置くことになるため、プラズマによる薄膜へのダメージが生じる問題がある。

そこで本研究では、より厚いアルミナ膜を得ることを目的とし、長時間の大気圧グロー放電処理に対するアルミニウム薄膜の表面形状への影響について調べた。

2. 実験方法

処理対象であるアルミニウム薄膜は真空蒸着法を用いてガラス基板上に堆積した。放電のための高周波電源にはインバータネオントランス (AN-10, 愛知電機株式会社製型式) を用いた。インバータ方式で、定格入力

電圧は 100V, 定格入力電流は 0.8A である. 定格出力電圧は 20 kVpp, 周波数は 20 kHz である. 印加電圧を変圧器により変化させた. 誘電体バリア間距離は 5 mm に固定した. プロセスガスはヘリウムと空気の混合ガスである. 評価には原子間力顕微鏡 (AFM), 走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過反射測定システムを用いた.

3. 実験結果

図 1 に試料表面の AFM 像を示す. 未処理のアルミニウム薄膜の表面は直径 100 nm, 高さ 20 nm 程度の粒子で覆われた形状となっている. 30 分までは処理時間が増すごとに粒子が大きくなり直径 300 nm, 高さ 100 nm 程度にまで成長することが確認できる. しかし 40 分以降では表面形状の変化に違いが見られる. 図 2 に処理時間に対する表面粗さを示す. 平均の表面粗さは処理時間が 20 分まで増加し, その後減少していく. 図 3 に AFM で測定した試料の断面プロファイルを示す. 処理時間が 30 分までは処理時間が増すごとに表面が滑らかになっていき, 40 分以降は表面の変化が異なり, 粗くなっている. プラズマ処理が表面形状に影響を与えること, そして処理が短時間の場合と長時間の場合とで膜の形状に与える影響が異なることを示唆している.

図 4 に試料の表面 SEM 像を示す. 倍率は 5 万倍である. 未処理のときには基板上に粒状のアルミニウムが確認できるが, プラズマ処理が始まった後は表面が平滑になっている. また, 30 分間と 50 分間の処理を行なった試料の表面にはクラックが見られる. ここでは示していないが長時間のプラズマ処理をした試料はアルミニウムが部分的に剥離していたため, このクラックは薄膜が剥がれかけていることを示しているものと考えられる.

図 5 に試料の断面 SEM 像を示す. 未処理のアルミニウム薄膜は比較的平坦に堆積していることが分かる. 膜厚は約 1 μm と見積もられた. 30 分以下の処理では薄膜の厚さはほとんど変化していないが, 40 分の処理では膜の厚さが減少していることが分かる. この結果から, 長時間の処理では膜がエッチングされてしまうことが分かった.

図 6 にアルミニウム薄膜の拡散反射率を示す. 拡散反射率は処理時間に対してほとんど変化はない. また透過率は測定波長域においてゼロであった. ここで得

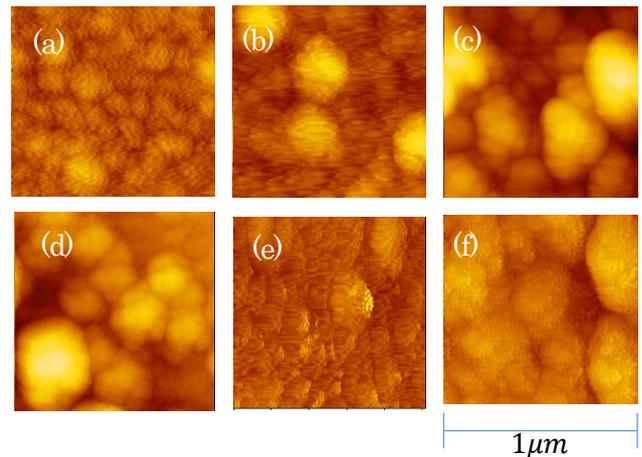


図 1 アルミニウム薄膜の表面 AFM 像. プラズマ処理時間は(a)0min, (b)10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min である.

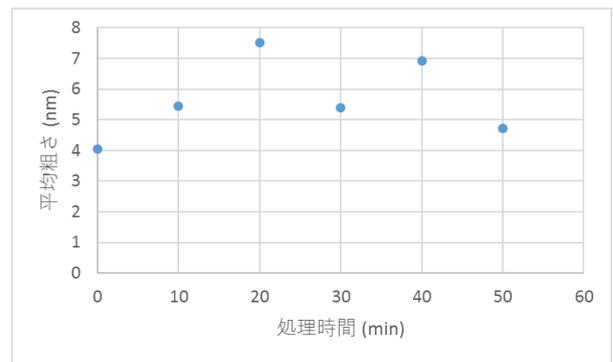


図 2 処理時間に対する表面粗さ

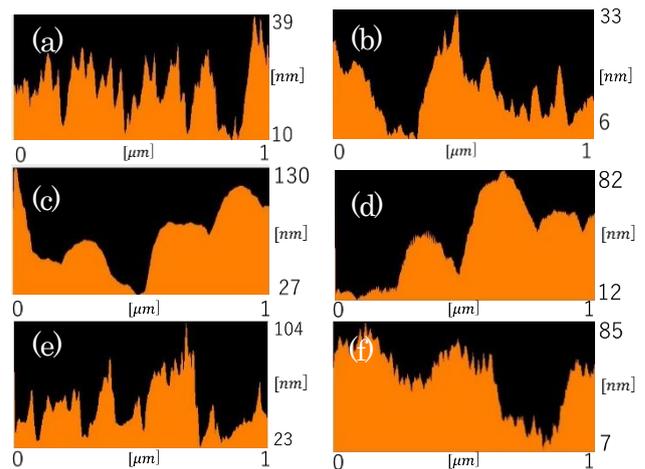


図 3 AFM で測定したアルミニウム薄膜の断面プロファイル. プラズマ処理時間は(a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min である.

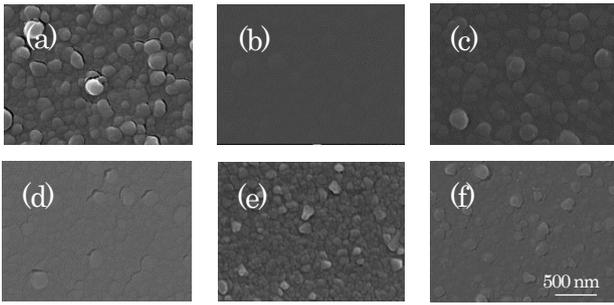


図4 アルミニウム薄膜の表面 SEM 像。プラズマ処理時間は(a) 0 min, (b)10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min である。

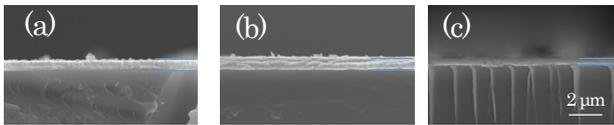


図5 アルミニウム薄膜の断面 SEM 像。プラズマ処理時間は(a) 0 min, (b) 30 min, (c) 40 min である。

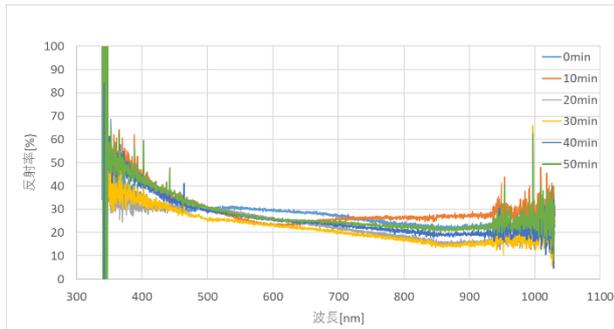


図6 アルミニウム薄膜の拡散反射率

られた表面形状の変化は光学特性にほとんど影響しないことを示している。

Behnke らは空気（酸素濃度 20%）をプロセスガスとして、誘電体バリア放電によりアルミニウムの酸化を行った結果について報告している[9]。電源の周波数は 10-25 kHz、電圧は $<15 \text{ kV}_{pp}$ 、ギャップ長は 1.3 mm、プラズマ処理の時間は 10 分以内である。誘電体バリア放電を用いることでアルミニウム表面の酸化膜が 3.2 nm から 8.6 nm に増加すること、表面は数分間の処理で粗さが増すことを報告した。我々の結果も Behnke らの結果と同様であり、さらに処理時間が増すことで粗さが増し、膜がエッチングされ、さらには部分的な剥離までまで生じてしまうことが分かった。

4. まとめ

ガラス基板上に真空蒸着法で堆積したアルミニウム薄膜に対して、大気圧グロー放電による表面酸化処理を実施し表面形状の変化について調べた。AFM と SEM による表面及び断面形状観察の結果、20 分以下の処理で徐々に表面粗さが増加することがわかった。一方、40 分以上の処理では膜がエッチングされていくことが分かった。また、表面処理の時間に対して拡散反射率の変化はなく、光学特性への影響は表れなかった。今後、表面処理による薄膜へのダメージの軽減させつつ、酸化膜を厚くするための検討が必要である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、公益財団法人 池谷科学技術振興財団 単年度研究の助成を受けた。

5. 参考文献

- [1] M. Schmid, M. Shishkin, G. Kresse, E. Napetschnig, P. Varga, M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H. J. Freund, *Phys. Review Letter* **97** (2006) 046101.
- [2] B. Ealet, M. H. Elyakhloufi, E. Gillet, M. Ricci, *Thin Solid Films* **92** (1994) 250.
- [3] I. Costina and R. Franchy, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 4139.
- [4] 高橋英明, 表面科学 第 9 巻 (1988) 720.
- [5] J. C. Devins, *J. Electrochem. Soc.* **103**, (1956) 460.
- [6] 高木浩一, 藤原民也, 枳久保文嘉, *J. Plasma Fusion Res.* **79** (2003) 1002.
- [7] 田原充, Technical sheet No.07012 (2008).
- [8] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** (1988) 838.
- [9] J. F. Behnke, H. Steffen, A. Sonnenfeld, R. Foest, V. Lebedev, and R. Hippler, *Proceedings of the 8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE 8), Tartu, Estonia* **2** (2002) 410.