金属材料へのイオン注入*

岩 木 正 哉**

Masaya Iwaki: Ion Implantation into Metals.

Ion implantation into metals is a useful technique for the improvement of wear resistance and corrosion inhibition of metals. In this report, both micro- and macro-characteristics of implanted metals are reviewed. Ti-implantation into steels results in the formation of Fe-Ti-C alloys, which improve the wear and corrosion resistances. N- and B-implantations in steels improving the wear resistance are useful for practical applications. N-implantation into Al produces AlN layers by "Self-Ion Beam Induced Crystallization" process, which plays an important role for formation of NbN and TiN. Lastly ion beam mixing is introduced as the related technique to ion implantation.

(Received December 3, 1987)

I はじめに

イオン注入法は原子物理学や加速器科学で利用されてきた粒子照射法の一つである。この方法を半導体素子作成技術における不純物ドーピング法として応用することが60年代の後半から盛んに研究され、その結果実用化されるに至っている。

イオン注入法とは「真空中で目的とする粒子をイオン化し、数 10 kV から数 MV の静電圧で加速して固体基板に添加する方法」である。この装置は、添加粒子をイオン化するイオン源、イオンを高速にする加速器、イオンを選別する質量分離器、イオンビームを掃引する走査器、基板をセットする注入室、および全系を $\sim 10^{-4}$ Pa 程度の真空にする真空排気装置などから構成されている。この構成からイオン注入法は不純物添加深さや添加量の制御性、面上均一性、純度などが優れているという特徴がある。なかでも最大の特徴は添加する粒子と添加する基板を全く自由に選択できることである。すなわち、非熱平衡プロセスであるから溶解度や拡散係数に依存せずに粒子添加が可能であり、したがって、従来作成しえなかった材料が創成できる可能性がある。また、表面処理法としてのイオン注入法は室温での添加が可能であることから表面処理の中で最も低い温度での処理法と言える。

この技術を半導体以外の材料へ応用することが欧米の原子力研究所を中心に1970年代の初頭から試みられ始めた。初期の実験において、鋼の耐食性や耐摩耗性の向上が認められ、イオン注入技術の有効性が証明された。しかし、装置技術自身の問題や改質材料への社会的要請が薄かったこともあって、基礎的なものに限られていた。

近年、材料科学においては表面・表層の複合化、多機能化、高性能化などが要求され、「表層を制御してよごす」イオン注入技術の優秀さが見直され始めた。イオン注入処理の対象としては鉄、アルミを始めとする各種金属、 Al_2O_3 などのセラミックス、ポリイミドなどのポリマー、ダイヤモンドなどまで広い範囲に渡り^{1,2)}、基礎研

究のみならず応用研究も進められている。ここでは金属表層の改質について紹介する。

II イオン注入による金属表層の微視的变化

イオン注入した金属表層は注入イオンと照射損傷により組成や構造が変化する。注入したイオンは深さ方向にほぼガウス分布し、この注入イオン分布は Lindhard による理論 (LSS 理論)³⁾ で予測できることが実験的に示された。しかし、イオン注入による金属表層改質では注入量が多いために、注入イオン自身によるスパッタが表面を削り取るためこの理論をそのまま適用することができない。例えば、鉄へ注入した Ti や Cu の分布を二次イオン質量分析法で測定した結果は注入イオン分布がスパッタにより影響されることを示した。すなわち、注入量が低い場合、実験値は LSS 理論で予測される深さと良い一致を示すが、注入量の増加と共に最大濃度の深さは表面側に移動した。この原因がスパッタによる削り取り効果である。通常、鉄へ鉄と同程度の質量のイオンを注入する場合、スパッタ率は 2~3 atoms/ion である⁴⁾。

注入した金属表層の構造は注入イオン種により非晶質になる場合やならない場合がある。例えば、多結晶鉄薄膜への N 注入は、理論計算によって得られる照射損傷量が全ての鉄原子を格子位置よりはじき出すような多量注入を行っても多結晶のままですべて非晶質にならない。鉄表層を非晶質にするイオン種としては B や Ti がその代表例で、注入量は固溶度以上必要である。また、注入したイオンが基板原子と結合し、化合物を形成することがある。鉄への N や B 注入では窒化物やホウ化物が室温で形成される。また、アルミへの N や O イオン注入により容易に AlN や Al_2O_3 などが形成できる。

化合物形成の典型例として多結晶 Al 基板へイオン注入した N と Al の組成分布を Fig. 1 に示す⁵⁾。分布測定

* 昭和62年11月本協会秋季大会にて発表、昭和62年12月3日受理。

** 理化学研究所、〒350-01 和光市広沢2-1。

Fig. 1 Atomic ratio of Al, N and O in N-implanted Al by means of Auger electron spectroscopy (AES).

法はオージェ電子分光法である。Nの注入量の少ない時にはN分布は飛程理論で予測できるガウス分布を示し、N注入量の増加でNはAlと1対1になる。これはAlへのN注入では注入中のスパッタ率が小さいためである。さらに注入すると飛程理論では越えるはずのNの濃度はAl濃度を遙かに越えることはなく、Nは台形状分布を形成する。すなわち過剰に注入したNは注入した瞬間にはガウス分布を形成したとしても、Nは移動し再分布する。このような現象を「自己イオンビーム励起結晶成長 (SELF-ION-BEAM INDUCED CRYSTALLIZATION)」と呼ぶことができる。このような結晶成長は化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果である。AlへのN注入では面に垂直にc軸AlNが成長することが認められ、基板に多結晶Alを利用すると多結晶AlNが、また単結晶Alを利用すると単結晶AlNが室温で形成できることが認められた。

しかし、表層組成や構造の変化は注入イオンだけの効果として簡単にかたづけることはできない。Fig. 2にTi注入した鉄表層の組成分布をArスパッタ併用のオージェ分析した結果を示す⁶⁾。鉄へのTi注入ではCが侵入

Fig. 2 AES peak intensities and C (KLL) spectra for Ti-implanted Fe by means of AES.

し、注入表層はFe-Ti-C合金を形成している。また、この表層は非晶質を示し、非晶質形成のためにはCが重要な役割を果たすことも示された。また、TiとCの結合状態は図中に示すようにC(KLL)スペクトルの形がカーバイド形を示すことからTiCの形成が提案されていた⁷⁾。しかし、光電子分光法(XPS)で得られた純鉄へ注入したTiに関する光電子スペクトルは表面では金属状態と酸化状態のTiが混在し、内部のTiは金属状態を示した。また、C_{1s}のスペクトルはTiCの形成を示さず、Fe₃Cの形成を示唆していた。したがって、Ti注入鉄鋼表層はC混入によるFe₃Cの形成、金属状態のFeの減少、溶解度以上のTiの侵入により非晶質のFe-Ti-C合金である。

また、Fig. 1に示したようにAlへのN注入の場合でもOの混入が認められる。Oの混入の割合は注入量の増加に関係し、注入量の平方根にほぼ比例している。これはイオンビームミキシングにおけるカスケード理論の関係と類似している⁸⁾。すなわち、Al₂O₃/Alのイオンビームミキシングの系として考えることができる。これがOの混入理由であるが、Oの混入は注入室の残留ガスをNリッチにすること、高電流密度を利用することで避けられる⁹⁾。

また、金属イオンと非金属イオンの二重注入により注入した金属イオンの化合物が形成できる。この例としては鉄へのTiとOの二重注入によるTiO₂形成などが挙げられる¹⁰⁾。

このようにイオン注入では金属表層を合金化・セラミックス化することができる。期待される表層は、金属イオン注入による準安定合金表層の形成、非金属イオン注入によるセラミックス表層及び埋め込み層の形成、他種金属及び非金属二重イオン注入によるセラミックス埋め込み層の形成などである。これらの層は「制御してよごした層」であり、巨視的な観点からみれば複合材・多機能材である。

Ⅲ 注入層の巨視的性質

これらの表層の微視的变化は、摩耗や腐食などの巨視的性質を改変する。イオン注入による金属表層の改質の中で硬さや摩擦係数に関する研究は初期の頃から行われた。硬さへのイオン注入効果はイオン注入層が浅いために測定荷重が低い時(数 gf)に認められる。鉄鋼の硬さの増加はCr注入などで認められるが、Cu, Ni注入においては認められなかった¹⁰⁾。この結果は注入層の硬さは注入元素自体によってその傾向性が決められることを示している。鋼へのNイオン注入は窒化物形成による硬さの増加を引き起こし、注入量の増加と共に硬くなる。しかし、硬さの増加が高注入量で飽和する材質と、母材の硬さに戻る傾向を示すものがあるので、実用における注入量の選択には注意が必要である¹¹⁾。

摩擦係数へのイオン注入効果は、注入イオン種、注入量、注入エネルギーなどの重要なイオン注入条件に依存する。Cuをイオン注入した低炭素鋼は相手材をS45CとしたBowden-Leben形摩擦試験で母材に比べ摩擦係数の増加を示し、この増加傾向は加速エネルギーの低下と共に、また、注入量の増加と共に大きくなる¹²⁾。この原因としては照射損傷や注入イオンの濃度分布などが考えられた。これまでの検討では表面から40nmにある注入イオンの量と摩擦係数の変化量がある関係を示すことが分かっている。また、Cr注入では摩擦係数の低下を示し、この原因は注入条件に独立して存在するCrの表面酸化富化層の効果であると考えられる¹⁰⁾。一般的に鋼の摩擦係数を低下させるイオン種はB, Nなどであり、増加させるイオン種はCu, Niなどである。特に、B注入鋼については摩擦係数が無潤滑下で0.15になるものがある¹³⁾。このように、摩擦係数は表面・表層状態に敏感であり、基本的には注入イオン種で増減が決まり、その変化量は注入量により制御できる。

注入鋼の実用化にとって耐摩耗性は最も重要な特性の一つである。鉄鋼の耐摩耗性を改善させるための注入イオンはNが最も多い。Nイオン注入による耐摩耗性の改善度は材質と注入量などに依存する¹⁴⁾。ダイス鋼の場合、N注入量の増加に伴い摩耗量は減少するが、高注入量で飽和した。一方、ステンレス鋼の場合、注入量の増加により一旦は摩耗量の減少を示すが、高注入量では注入効果が余り得られない。すなわち、ステンレスの耐摩耗性改善のためには最適注入量があり、前述した硬さの増加と関係している。N注入による工具鋼の耐摩耗性改善効果は表面硬化と関係していると考えられる。これらの鋼の相対摩耗量と相対硬さの関係をFig. 3に示す。これらの試料には未処理材、熱処理材、イオン注入材が含まれ、また、注入イオン種はN₂, NO, N+N₂である。基準値には未処理のJIS-SKD 61の硬さ、および摩耗量の値を用いた。このように、N注入による鉄鋼材の摩耗

Fig. 3 Relationship between Knoop hardness (5gf) and wear volume for N₂-, N- and NO-implanted tool steels.

量の減少は表層の硬化と関係している。なお、この図ははさみやその他の工具鋼のN注入効果を事前評価する上で重要な役割を果たしている。

このように、N注入による改質層が0.1μm程度と浅いにもかかわらず、耐摩耗性が向上している。摩耗試験後の表面分析結果は摩耗トラックに多量の注入したNや混入したOが存在することを示した。このNの深い侵入は鋼の動的ひずみ時効とよく似た現象として考えられ、Nは摩耗試験中に発生する転移網を介して侵入すると考えられている。また、Oの多量の侵入は摩耗機構を凝着摩耗から酸化摩耗へ移行させ、耐摩耗性改善の要因になるとも考えられる。この場合初期摩耗が重要な役割を果たし、摩耗速度より速い酸化速度を持たせるN注入表面硬化層の存在が重要である。ともかく、耐摩耗性改善のためのN注入は、ICモールド後工程に使用するレジソカットパンチ(SKD 11)などの実用試験において工具寿命を5倍も延ばしている¹⁴⁾。

鉄は錆びるという宿命を背負った材料である。腐食を評価するために水溶液中での鉄のアノード溶出挙動が調べられた。Feのアノード溶出抑止効果は注入イオン種に依存し、注入量にも関係している。Ar, N, Fe注入では鉄のアノード溶出抑止効果はほとんど認められず、抑止する注入イオン種はSi, Tiなどである¹⁵⁾。また、この抑止効果は注入量にも依存し、注入量が少ないと抑止効果は認め難く、注入量の増加とともに顕著になる。一般

的には、 10^{17} ions/cm² を注入量の下限であると考えた方が良い。

ともかく、鉄の腐食性と関係する鉄のアノード溶出抑止効果は注入イオン種、注入量、加速エネルギーに依存し適当なイオン種の選択や多量注入を行えばイオン注入法は鉄の耐食性改善の為の有用な技術である。この応用例としては、高速モリブデン鋼 M 50 ベ어링への Cr 注入では塩水を含む潤滑油中の侵食試験で孔食が抑止された報告もある¹⁶⁾。ベ어링へのイオン注入は現在重要な改質対象物の一つとして取り挙げられている。

Al への N 注入で形成した AlN 層は表層硬化を示した。Fig. 4 は N イオン注入した Al の硬さ評価における荷重と圧痕侵入深さの関係である¹⁷⁾。イオン注入層は低荷重側で圧痕の侵入を防げ、イオン注入層は未注入に比べ 6 倍の荷重に耐えている。また、この AlN 層は電気的に高絶縁性を示した。

人工股関節に利用される Ti-6Al-4V への N イオン注入は精力的に研究されている改質材の一つである。アルコール中での摩耗試験結果は摩耗量の減少を示し、その原因は鉄鋼の耐摩耗性改善に関して述べた N 注入による凝着摩耗から酸化摩耗への移行が考えられている。

プラスチック成型金型の表面処理としてしばしば硬質クロムメッキ処理が行われる。このクロムメッキ膜への N イオン注入も試みられ、耐食性・耐摩耗性の改善が認められている¹⁸⁾。

IV イオン注入法の将来と関連技術

イオン注入法は添加元素と基板の選択が全く自由であり、また、添加粒子の純度や添加量は高精度で制御できるという特徴を持っている。したがって、イオン注入による新しい高性能多機能材料の開発は最も期待されるところであるが、新材料のモデル品の作成や表面分析や特

Fig. 4 Penetration depth of indentation as a function of load for N-implanted and un-implanted Al sheets.

性評価用の標準試料作成にも期待が大きい。前述した改質材はほんの一部であり、セラミックスをはじめとする多くの材料に適用され、今後ますます増加の一途をたどると予測される。

しかし、イオン注入層はサブミクロンである。したがって、現時点では処理厚に問題を指摘する向きがある。そこで薄膜形成とイオン注入を組み合わせた技術が開発された。なかでも薄膜と母材を混合するイオンビームミキシングを利用し、これを同時もしくは繰り返し行うダイナミカルミキシングは即時実用的にも、新材料開発にも期待されている¹⁹⁾。

ともかく、イオン注入法は添加粒子と基板の組み合わせが無数にあるため、広範囲にわたる材料開発に利用されると思われる。しかし、装置が高価なことや多種にわたるイオンビーム取り出しに特殊な技能を必要とすることから、多くの分野の研究者の参画を必要としている。研究自体まだその入口にいる感じがしてならない。

文 献

- 1) 難波編著：イオン注入技術，エレクトロニクス技術全書 8，工業調査会，(1975)。
- 2) 吉田，難波，岩木監修：イオン注入表層改質技術，サイエンスフォーラム，(1987)。
- 3) J. Lindhard, M. Scharff and H. F. Schiott: K. Dan Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., **33** [14] (1963), 1.
- 4) 岡部：IONICS, No **90** (1983), 3.
- 5) S. Ohira and M. Iwaki: Nucl. Instrum. & Methods, **B19/20** (1987), 162.
- 6) M. Iwaki, K. Yabe, M. Suzuki and O. Nishimura: Nucl. Instrum. & Methods, **B19/20** (1987), 150.
- 7) I. L. Singer: Appl. Sur. Sci., **18** (1984), 28.
- 8) S. Ohira and M. Iwaki: Nucl. Instrum. & Methods, **B21** (1987), 588.
- 9) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi and K. Yoshida: Nucl. Instrum. & Methods, **B7/8** (1985), 184.
- 10) 岩木，吉田：表面科学，**2** (1981), 212.
- 11) M. Iwaki, T. Fujihana and K. Okitaka: Mater. Sci. Eng., **69** (1985), 210.
- 12) M. Iwaki, H. Hayashi, A. Kohno and K. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), 31.
- 13) M. Iwaki: Mater. Sci. Eng., **90** (1987), 263.
- 14) 岩木：実務表面技術，**34** (1987), 402.
- 15) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi and K. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983), L. 165.
- 16) E. McCafferty, G. K. Hubler and J. K. Hirvonen: Proc. 1978 Tri-Service Conf. Corr., M. Levy and J. Brown Ed. Metals and Ceramics Information Center, Ohio, (1978), 435.
- 17) S. Ohira and M. Iwaki: Mater. Sci. Eng., **90** (1987), 143.
- 18) K. Terashima, T. Minegishi, M. Iwaki and K. Kawashima: Mater. Sci. Eng., **90** (1987), 229.
- 19) 佐藤：本誌。