研究

MeV イオン注入による固体表面の隆起

名古屋工業技術試験所 池山 雅美, 斎藤 和雄, 丹羽 博昭,
宮川 佳子, 宮川 草児

Masami Ikeyama, Kazuo Saitoh, Hiroaki Niwa, Yoshiko Miyagawa and Souji Miyagawa : Swelling of the Solid Surface induced by MeV Ion Implantation.

Surface swelling of sintered silicon-nitride, sintered alumina and single crystal sapphire implanted with 0.7~3 MeV N^+ , Si^+ and Ni^+ ions to $5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm², were evaluated by measuring the step height of the implanted region with a surface profile meter. The swelling became measurable when the dose exceeded $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm², increased with increasing dose, then saturated. In the case of implantation of heavier ions or for low temperature implantation, the dose required to induce a measurable swelling is lower and the step height for saturation is higher. The step height profile versus dose for silicon-nitride is not similar to the one for alumina or sapphire. The swelling of the single crystal is larger than that of the sintered material, generally. After the annealing (1200 °C, 1 hr in vacuum), the swelling is reduced about 30 %. This phenomenon of surface swelling can be simulated semi-qualitatively by Monte Carlo calculation.

(Received February 1, 1991)

I 緒言

セラミックス等の固体材料の硬度、強度、じん性、耐摩耗性、耐酸化性等の機械的特性の改善法として、MeV オーダーの高エネルギーイオン注入による表面改質が注目され、研究が進められている¹⁾。このイオン注入による表面改質はいくつの特徴を持ち、その一つに処理による基材の形状変化が少ないことがあり、高度の寸法精度を要求される製品への応用が期待される。しかし、一般に表面改質のためには多量のイオン ($\sim 10^{17}$ ions/cm²) を注入する必要がある、その場合には注入域の形状変化、注入域の隆起が起こりうる。

種々の固体物質へのイオン照射による形状変化については、これまでに原子炉の炉壁等の熱中性子被曝による体積膨張の模擬実験²⁾、シリコン等の半導体への不純物イオン注入による表面隆起³⁾、同様に半導体基板としてのダイヤモンドの体積膨張・表面隆起の研究^{4,5)}等が行われている。しかし、材料の機械的特性の改善を目的とした表面改質の観点からの研究は多くない。本研究では、この観点からイオン注入によって生じる表面形状の変化、表面隆起についての基礎的なデータの収集を目的として、窒化珪素焼結体、アルミナ焼結体、サファイア単結晶の3種のセラミックスにMeVイオンを注入した際に生じる隆起を測定し、その隆起量の注入量、イオン種、エネルギー、試料温度の各依存性を調べた。また、注入後のアニーリングがこの隆起に及ぼす影響についても検討した。

II 実験方法

鏡面研磨した窒化珪素焼結体(ホットプレス、東芝)、

アルミナ焼結体およびサファイア単結晶(共にフルウチ化学)に名古屋工業技術試験所の1.7MVタンデム型イオン加速器により N^+ 、 Si^+ 、 Ni^+ イオンを0.7~3MeVに加速し $5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm²注入した。この時、銅製の試料ホルダー内に液体窒素あるいは沸騰水を入れ、試料温度をそれぞれ約100 K、約400 Kに保った。試料の大きさは材料によって異なるが、15~25mm角、厚さは1mm、ビームの大きさは1.5mmφまたは1mm角とした。注入後、非接触型表面形状測定装置(WYKO社TOPO-3D、垂直分解能0.1nm)により表面の隆起量を測定した。この装置により得られる試料表面の3次元プロファイルの例をFig. 1に示す。注入域が約100nm隆起しているのが明瞭に分かる。なお、隆起量が10nm以下の場合、試料表面の平滑度が測定に大きく影響し測定誤差が大きくなり、さらに、焼結体の場合、3~5nm以下、単結晶で1nm以下の隆起は注入域と未注入域の区別がつかず測定不能である。

Fig. 1 Three-dimensional profile of sapphire surface implanted with 1 MeV Si^+ to the dose of 5×10^{16} ions/cm².

III 実験結果

窒化珪素焼結体に0.7MeV N^+ 、1MeV Si^+ 、2MeV Ni^+ を注入した時の隆起量の注入量依存性を試料温度100Kと400KについてFig. 2に示す。隆起は $10^{14} \sim 10^{15}$ ions/cm 2 以上で測定可能となり、注入量の増加に伴って増大し、高注入量域ではほぼ一定値になり飽和する。明らかにイオン種及び試料温度依存性が存在する。イオン種については、Ni (A=58.7)が 1×10^{14} 、Si (A=28.1)が 2×10^{14} 、N (A=14.0)が 1×10^{15} ions/cm 2 とイオンの質量の大きい順により少ない注入量から隆起が測定可能となり、NiとNでは一桁も違う。また、高注入量域の隆起量も試料温度100Kの場合、約 2×10^{16} ions/cm 2 の注入量時で、Niが100nm、Siが70nm、Nが50nmであり、質量の大きいイオンほど隆起量が多い。

試料温度については、温度の低い方が早く隆起が起きるか、またはより高い。そして、注入量の増加に伴った隆起の増加も100Kの方が大きく、早く飽和に達する。その時の飽和した隆起量は、試料温度400Kの場合約 2×10^{16} ions/cm 2 の注入量でNiが90nm、Siが47nm、Nが28nmであり、100Kの場合より低い。400Kの隆起量の100Kの隆起量に対する割合は、Niが90%、Siが70%、Nが60%であり、質量の大きいイオンの方が大きい。

次にアルミナ焼結体への1MeV Si^+ 注入の場合をFig. 3に示す。窒化珪素焼結体と同様に、試料温度100Kの場合 2×10^{15} ions/cm 2 から隆起し始め注入量の増加と共に隆起も増大し、 5×10^{17} ions/cm 2 で200nm以上の隆起を示した。400Kの場合には、 5×10^{15} ions/cm 2 から隆起が始まり、注入量の増大に伴って隆起量も増すが100Kの場合に比べると1/2～1/3以下である。

窒化珪素焼結体の場合にみられた隆起量の飽和はアルミナ焼結体の場合見られない。しかし注入したSiが

Fig. 2 Surface swelling ($\Delta \tau$) of sintered silicon-nitride (Si_3N_4) with 2 MeV Ni^+ , 1 MeV Si^+ and 0.7 MeV N^+ implantation. Samples were held at about 100 K or 400 K during the implantation using liquid nitrogen or boiled water, respectively.

珪素として存在するとすると、 5×10^{15} ions/cm 2 の注入量は珪素単体の密度を基に換算すると約1nmとなる。これ以上の注入量では注入したSiの影響が無視できない。そこで隆起量から注入したSiの寄与する厚み分を差し引いてみると点線で示したようになり、100K注入で 1×10^{17} ions/cm 2 以上、400K注入で 1×10^{16} ions/cm 2 以上でそれぞれ約130nm、約10nmで飽和している。

窒化珪素焼結体と比較すると隆起が始まる注入量も飽和する隆起量も異なり、特に温度依存性に関しては窒化珪素焼結体では低温注入の方が早く飽和に達したが、アルミナ焼結体では逆になっている。物質の違いがイオン注入による表面隆起という現象に大きく影響することを示している。しかし、両者の注入量-隆起量のグラフを見比べるとアルミナ焼結体の100K注入と

Fig. 3 Surface swelling ($\Delta \tau$) of sintered alumina (Al_2O_3) implanted with 1 MeV Si^+ at 100 K and 400 K.

Dotted lines show the swelling after subtraction of the contribution of implanted Si.

Fig. 4 Surface swelling ($\Delta \tau$) of single crystal sapphire implanted with 1 MeV Si^+ at 100 K and 400 K.

Dotted lines show the swelling after subtraction of the contribution of implanted Si.

窒化珪素焼結体の400K注入のグラフはよく似ている。このことは、アルミナ焼結体にとって液体窒素温度では十分な低温ではない、言い替えれば、さらに試料温度を下げて実験すれば窒化珪素焼結体の100Kと同じ様な結果が得られる可能性もあろう。

これまで焼結体について見てきたが、Fig. 4にサファイア単結晶に1MeVSi⁺を注入した時の結果を示す。大

Fig. 5 Ion energy dependence of surface swelling of sapphire by 1, 2 and 3 MeV Si⁺ implantation at about 100 K.

Fig. 6 Effects of annealing (1200 °C, 1 hr in vacuum) on the surface swelling of silicon-nitride implanted at about 100 K (a) and 400 K (b).

Annealed samples are the same shown in Fig. 2

まかな傾向はアルミナ焼結体と同様である。しかし、細かくみると単結晶の方が焼結体よりも少ない注入量から隆起し始め、また同じ注入に対する隆起量も大きい傾向がある。特に400Kの場合にはアルミナ焼結体に比べて2倍程度大きくなっている。焼結体と単結晶を比べると単結晶の方がより隆起が起き易いと言えるだろう。

隆起の注入イオンのエネルギー依存性についてFig. 5に示す。サファイア単結晶にSi⁺イオンを1, 2, 3MeVの3つのエネルギーで注入した結果である。多少の差は見られるが測定誤差を考慮に入るとこの1~3MeVという範囲内ではエネルギーの変化の影響はほとんど無いと言えよう。

次にアニーリングによってこのイオン注入により生じた隆起がどのような影響を受けるかについて、窒化珪素焼結体の場合について調べた結果をFig. 6に示す。アニーリングは真空中で1200°C、1 hr保持の条件で行った。何れの注入イオン種、試料温度でもアニーリング後に隆起量が減少している。その減少量は注入イオン、注入量、試料温度によって変化するが、隆起が飽和に達する高注入量域では平均的には約30%の減少がみられ、アニーリング後の隆起量はアニーリング前の約70%になっている。一方、低注入量域では約10nm以下の隆起はアニーリング後ほとんど測定不能となり、アニーリングの影響が大きいといえる。特に400K注入では隆起が測定可能となる最低の注入量にアニーリングの前後で5~10倍の差がありこの傾向が顕著である。

IV 考察

イオン注入によって生じる表面隆起についてこれまで見てきたが、この隆起現象の原因として考えられるのは注入したイオンそれ自体及び固体原子と注入イオンとの相互作用によって生じる格子欠陥である。このうち注入イオンそれ自身による寄与は、既に示したようにSiイオンの場合 5×10^{15} ions/cm²の注入量で約1nmであり、実測に比べて小さい。隆起の大部分は格子欠陥の生成によるものである。また、この隆起は注入イオン種に依存していた。そこで一次元液滴モデルを用いたモンテカルロシミュレーション⁶⁾により2MeVNi⁺、1MeVSi⁺、0.7MeVN⁺イオンを窒化珪素に注入した時に生じる格子欠陥の量を見積ることを試みた。Fig. 7は各イオンを 1×10^{16} ions/cm²注入した時のシミュレーションにより得られた単位厚さ当たりの格子欠陥の数の深さ分布である。各イオン共注入イオンの飛程に従って0.7~0.9μm付近で格子欠陥密度が最大になるよく似た分布の形を示しているが、絶対値は大きく異なりNi、Si、Nの順に格子欠陥の数は少なくなっている。そして、格子欠陥の数密度がターゲットの窒化珪素自体の原子

数密度(N_0)よりも大きい範囲も同様にNiが最も広くNが最も狭い。質量の大きいイオンほど効率的に格子欠陥を生成させ、そのためにより大きな隆起が生じることを示している。

さらに、格子欠陥1個がシュミレーションに用いた窒化珪素の平均原子間距離分の隆起を引き起こすというきわめて単純な仮定の下にFig. 7の格子欠陥の総数から単位注入量当たりの隆起を見積るとFig. 8の破線で示した傾き1の直線となる。これらと試料温度100Kの時の実測値とを比較すると隆起量に飽和が生じる高注入量域では合わないが、 $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²以下の低注入量域では実測値に対して1.1~2倍程度(軽元素ほど過大評価)の値を示しており、シュミレーションと簡単な仮定でイオン注入による隆起を半定量的に再現できたと言える。しかし、隆起が飽和する高

Fig. 7 Depth profiles of number density of defects in silicon-nitride estimated by Monte Carlo simulation for 2 MeV Ni⁺, 1 MeV Si⁺ and 0.7 MeV N⁺ implantation at a dose of 1×10^{16} ions/cm².

N_0 shows the number density of total atoms in unimplanted silicon-nitride.

Fig. 8 Estimated (dashed lines) and measured (solid lines) surface swelling at 100 K. The measured data are those shown in Fig. 2.

注入量域や、試料温度が高い時はシュミレーションの過大評価が著しい。これはここでは完全に無視している格子欠陥の解消によるものであろう。また、アニーリング後、隆起が減少するが完全にはなくならないのは試料中の格子欠陥にアニーリングによって解消されるものとされないものがあるためと考えると、生成される格子欠陥の種類や格子欠陥の解消のプロセスも重要である。単結晶と焼結体の違いには結晶粒界面の影響も考えられる。なお、低注入量域の傾きが1以上になのは、測定分解能・精度の問題もあるが、イオン注入による機械的特性の改善に大きな役割をする格子欠陥の生成に伴う圧縮応力の発生⁷⁾が関係しているかもしれない。また、本来3次元的な現象である、格子欠陥の生成・体積膨張、を隆起という一次元で捉えている問題も大きいかもしれない。

V まとめ

窒化珪素焼結体、アルミナ焼結体、サファイア単結晶にNi⁺、Si⁺、N⁺イオンを0.7~3MeVに加速し $5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm²注入したときに試料表面に生じる隆起を測定した。何れの物質でも $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²以上の注入量で隆起が測定可能となり、注入量の増加に伴って増大するが、やがて飽和する。注入するイオンの質量が大きいほど、また注入時の試料温度が低いほど少ない注入量から隆起が生じかつ飽和隆起量も大きくなる。窒化珪素とアルミナ・サファイアでは注入量-隆起の様相が異なった。また、単結晶と焼結体では単結晶の方が隆起が大きくなる傾向がある。アニーリングによって隆起量は約30%減少した。この隆起現象を一次元液滴モデルを用いたモンテカルロシュミレーションで半定量的に再現できた。

文献

- 1) 岩木：表面, 25(1987), 676.
- 2) G.L.Kulcinski: Application of Ion Beams to Metals, Ed. by S.T.Picraux, E.P.EerNisse and F.L.Vook, Plenum, N.Y., (1974), 613.
- 3) C.Ascheron, A.Schindler, R.Flagmeyer and G. Otto: Nucl. Instr. and Meth., B36(1989), 163.
- 4) E.W.Maby, C.W.Magee and J.H.Morewood: Appl. Phys. Lett., 39(1981), 157.
- 5) J.F.Prins, T.E.Derry and J.P.F.Selischop: Nuci. Inst. and Meth., B18(1987), 261.
- 6) Y.Miyagawa and S.Miyagawa: J. Appl. Phys., 54(1983), 7124.
- 7) T.Hioki, A.Itoh, M.Ohkubo, S.Noda, H.Doi, J. Kawamoto and O.Kamigaito: J. Mater. Sci., 21(1986), 1321.