イオン注入によるアルミナ表面硬度の変化

池山 雅美^{☆1}, 斎藤 和雄^{☆1}, 茶谷原昭義^{☆2}田中 隆裕^{☆2}, 玉利 信幸^{☆2}, 岩佐美喜男^{☆2}谷 英治^{☆3}^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.^{☆2} 大阪工業技術研究所, 〒563 池田市緑丘1-8-31.^{☆3} 九州工業技術研究所, 〒841 鳥栖市宿町.

Variations of Surface Hardness of Alumina Induced by Ion Implantation

Masami Ikeyama^{☆1}, Kazuo Saitoh^{☆1}, Akiyoshi Chayahara^{☆2}Takahiro Tanaka^{☆2}, Nobuyuki Tamari^{☆2}Mikio Iwasa^{☆2} and Eiji Tani^{☆3}^{☆1} National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.^{☆2} Osaka National Research Institute, AIST, Midorigaoka, Ikeda 563.^{☆3} Kyushu National Industrial Research Institute, Shuku-machi, Tosu 841.

Received August 24, 1993

Variations of surface hardness of alumina induced by ion implantation were studied by using a dynamic ultramicrohardness tester changing the maximum loads as 2, 20 and 120 gf. Implanted ion species and energies were 0.4 MeV B⁺, 0.7 MeV Si⁺ in which 1.3 MeV Cu⁺, and their projection ranges were almost the same of 0.6 μm , and 3 MeV of B²⁺, Si²⁺ and Cu²⁺. The implantation dose was mainly 1×10^{16} ions/cm². Hardness for the loads of 2 and 20 gf was increased in any implantation. But the change in hardness for 120 gf was negligibly small. Apparent depth profile of the dynamic hardness, which was obtained from the "load-depth" data in indentation, showed clear increase of hardness in the top layer and relatively softer layer beneath of it. The thickness of the harder layer was increased with the increase of the implantation energy. Heat treatment (1000°C, 1 hr, in Ar) made the surface softer generally. Comparing with the unimplanted samples, however, the dynamic hardness, especially for the loads of 20 gf was increased. There was a tendency that the heavier ion species and the higher energy implantation showed the larger increase of hardness.

1 緒 言

MeVオーダーの高エネルギーイオン注入による、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が、表面改質の見地から注目され、研究が進められている¹⁻³⁾。しかし、イオン注入による表面改質は、その改質層の厚みが非常に薄く、その効果を評価する手法は限られる。さらに、セラミックスのような材料自体の機械的特性が大きくばらつくものへの応用では、試料自体のばらつきとイオン注入による変化をいかに区別し評価するかという問題もある。このため、この技術への期待は大きい、なかなか進んでいない。

近年、極微小荷重領域で荷重を連続的に変化させ、その時の圧子の押し込み深さを直接測定する動的微小硬度測定が実用化され、イオン注入後の材料表面の評価に利用され始めた⁴⁻⁷⁾。しかし、対象は多くが単結晶（特にサファイア）で、焼結体への注入及び評価の研究は少ない⁴⁾。そこで、アルミナ焼結体へのイオン注入による表面硬度の変化を動的硬度測定により調べた。この際、動的硬度測定における荷重-押し込み深さの連続的な測定から、見かけ上の硬度の深さ分布を求める方法を提案し、その深さ分布の変化を、イオン種、エネルギー及び注入量を変えて調べた。また、注入後の熱処理の影響についても調べた。

Table 1 Implantation condition and projection range

Ion species	B ⁺	B ²⁺	Si ⁺	Si ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
Energy (MeV)	0.40	3.0	0.75	3.0	1.3	3.0
Range (μm)	0.60	2.2	0.61	1.5	0.56	1.2
Dose (10 ¹⁵ /cm ²)	1 10	10	1 10	10	0.05 10	0.05

2 実験

イオン注入する試料には鏡面研磨されたホットプレスアルミナ(ダイジェット工業製, 4mm×3mm×40mm)を用いた。イオン注入には大阪工業技術試験所のタンデム型イオン加速器(日新ハイボルテージ製)を用いた。注入イオン種としては, B, Si, Cuの1荷または2荷の正イオンを, エネルギーは注入イオンの飛程が0.6 μmでほぼ等しくなるエネルギーと3MeV, 注入量は 1×10^{16} ions/cm²を主とし表面改質としては低注入量域で行った。イオン注入の条件と注入されたイオンの平均飛程の計算値(TRIM90⁸⁾)をTable 1に示す。注入時試料ホルダーを水冷し温度上昇を抑えたが, 3MeV Si²⁺注入時には水冷無しの実験(N.C.と略記)も行った。

硬度の測定は, ビッカース圧子を取り付けた動的微小硬度計(島津製作所, DHH-200)を用い, 最大荷重及び押し込み速度を2, 20, 120gf及び0.27, 1.44, 1.44gf/secと変えて測定した。そして, 最大荷重で30秒間保持した。20, 120gf時には圧痕の大きさから通常のビッカース硬度(Hv)も求めた。測定は1試料について3-5点行い, 明らかに平均から逸脱する測定値を除いて平均し代表値とした。

Fig. 1 Vickers hardness (Hv) and dynamic hardness (DHv) of ion implanted alumina. The figures in the parentheses show the maximum loads (gf) in measuring the hardness.

動的硬度 (DHv) の算出には次式を用いた。

$$DHv = \alpha \cdot p/D^2 \quad (1)$$

ここで, p は荷重, D は押し込み深さ, α は圧子の形状パラメーターで, この場合, 37.838である。

3 結果と考察

3.1 硬度測定結果

表面硬度の測定結果をFig. 1に示す。まず全体に未注入試料も含めて硬度の荷重依存性が顕著である。高荷重ほど低硬度を示している。また, 同じ荷重でのビッカース硬度は動的硬度の約2倍である。動的硬度は圧子の浸入にともなう弾性変形と塑性変形の和であることを考慮すると, それらの変形の効果がほぼ同程度であることを示している。

ビッカース硬度を見ると, 荷重20gfの時(Hv(20))何れの注入においても未注入に比べて1割程度の上昇がある。一方, 120gf(Hv(120))では僅かな増加しか見られない。これは極表面のみがイオン注入により硬化していることを示している。動的硬度を見ると2gf時(DHv(2))は増加がみられるが, 20, 120gf(DHv(20), DHv(120))ではほとんど変化していない。B, Si注入では高エネルギー注入時にDHv(20)がやや上昇している。イオン種, 注入エネルギー, 注入量の表面硬度への影響は, この図では明瞭ではない。

Fig. 2 Examples of $\sqrt{\text{load-depth}}$ ($\sqrt{p}$ -D) curves for the maximum load of 120 gf to unimplanted alumina (dashed line) and 1.3 MeV Cu²⁺ implanted alumina at the dose of 5×10^{13} ions/cm² (solid line). Dotted line shows the slope in evaluation of the dynamic hardness.

3.2 見かけ上の硬度の深さ分布

硬度測定の結果は注入・未注入試料共に顕著な荷重依存性を示した。動的硬度の算出には(1)式を用いたがこれを変形すると、

$$H_v = \alpha \cdot (\sqrt{p}/D)^2 \quad (2)$$

となり、動的硬度は原点と $\sqrt{p}$ -D曲線上の点とを結ぶ直線の傾き ($\sqrt{p}/D$) の2乗に比例することになる。Fig. 2はこの $\sqrt{p}$ -D曲線の例を示したものである。イオン注入試料の方が最大荷重での押し込み深さが小さく、Fig. 1にその結果を示したように、イオン注入により動的硬度が上昇していることを示している。

この曲線は、硬度に荷重依存性がない場合、言い換えれば(2)式の $\sqrt{p}/D$ が荷重によらず一定の場合には、直線になる。しかし、イオン注入した試料も未注入の試料も共に、 $\sqrt{p}$ -D曲線は表面側で傾きが大きく、内部に向かうほど緩やかになっている。Fig. 1に示した動的硬度はFig. 2中に点線で示した、最終的な押し込み深さと最大荷重で決まる点を通る直線の傾きで評価される。この点線の傾きと、原点と測定された $\sqrt{p}$ -D曲線上の各点とを結ぶ直線の傾きとを比較すると、その直線の傾きは、表面側は相対的に大きく(硬度はより高い)、内部は小さい(硬度はより低い)。特に、深さ0.05 μm 以下の最表面部では、この傾きが非常に大きくなっており、硬度に換算すると4000あるいはそれ以上に相当する。この大きな傾きは、最大荷重で30秒間保持した際に圧子がさらにかなりの深さ浸入することを考え合わせると、試料の変形が圧子の浸入速度に追従し切れていないためと考えられる。

通常、見かけ上の動的硬度の深さ分布は、原点とFig. 2の曲線上の各点とを結ぶ直線の傾きによって評価されるが、変形の遅れによると思われる最表面の超高硬度の影響が表面に近い点ほど大きくなってしまふ。そこで、(2)式中の傾き ($\sqrt{p}/D$) を、曲線上の各点での接線の傾きに置き換えると最表面の影響はほとんど無視でき、より実際に近い見かけ上の動的硬度の深さ分布を見積もれる。

Fig. 3にこうして見積もった見かけ上の動的硬度の深さ分布を示す。実際のデータは測定誤差や焼結体自体の不均一等による非常に細かい変動があるので、ここで示した分布はかなりの平滑化処理を施したものである。未注入試料でも(点線)硬度が表面で高くなっているのは、研磨等の機械加工に伴う残留応力のためと考えられる。イオン注入された試料の硬度分布(実線)は未注入試料の硬度分布よりも高く、イオン注入による硬度の上昇が明瞭に示されている。特に、極表面の動的硬度の上昇が顕著である。これはFig. 1の結果と良く対応しており、曲線の接線の傾きと式(2)から求めた見かけ上の動的硬度分布がイオン注入によって生じた硬度変化の良い指標となることを示している。

Fig. 3で0.4MeVB $^{+1} \times 10^{16}$ 、0.7MeVSi $^{+1} \times 10^{15}$ 及び 1×10^{16} や1.3MeVCu $^{+5} \times 10^{13}$ ions/cm ^{2} 注入では0.4-0.6 μm 付近が相

対的に柔らかい。この深さはTable 1に示すように注入したイオンの飛程にほぼ対応している。飛程付近では注入したイオンと格子原子との相互作用が大きく大量の格子欠陥が生成されると考えられ、この領域の軟化はこの格子欠陥生成に関連するものであろう。

Fig. 3 Apparent depth profiles of dynamic hardness for the maximum load of 120 gf. (a) B, (b) Si and (c) Cu implantation. The figures show the dose of implantation in the unit of ions/cm ^{2} . Dotted lines show the depth profiles for unimplanted alumina.

Fig. 4 The same as Fig. 3 except for heat treatment (1000°C, 1 hr in Ar).

B, Si注入で特に顕著であるが, 高エネルギー注入の方が表面の硬化層の厚みが大きくなっている。しかし, 極表面の動的硬度の上昇はむしろ低エネルギー注入の方が大きくなっている。イオン注入によって生じる表面の硬化は, 内部に生じる格子欠陥により発生する表面層の圧縮応力によると考えられており¹⁾, 高エネルギー注入ではこの圧縮応力層が厚くなり, 一方, 低エネルギーでは圧縮応力の絶対値が大きくなるためにこのような結果が生じたと解釈できよう。

3.3 熱処理

前節でイオン注入による表面硬化は, 生成された格子欠陥によると述べたが, そうであれば熱処理によって影響を受けるはずである。Fig. 4はFig. 1に結果を示した試料をアルゴン雰囲気中で1000°C, 1時間熱処理した後の硬度の測定結果である。Fig. 1と比較すると, 未注入試料の, 特に低荷重の動的硬度が熱処理により低下している。これは試料の切り出し, 研磨等の機械加工による残留応力に起因する表面硬化が熱処理により除かれたためと思われる。

イオン注入した試料のビッカース硬度は, Hv(20)が顕著に低下しほぼ未注入と同じになった。Hv(120)はほとんど変化がない。熱処理による欠陥の回復が硬度の低下を招いたと思われる。一方, 動的硬度に関しては, 未注入試料と同様に低下がみられるが, 未注入試料との相対的な硬度は, 特にDHv(20)で顕著なように, 上昇している。この上昇はB, Si, Cuの順に増加しており, また高エネルギー注入でより大きくなる傾向がある。ビッカース硬度は差があまりなく, 動的硬度が上昇しているということは, 塑性変形に関して

は差はないが, 弾性変形に関して何らかの違いがあることを示唆するものである。このことは, 熱処理により欠陥がどの様に回復するか, また, 注入したイオンがどの様な形で存在しているかにも大きく関連し, 今後の興味深い課題である。

熱処理に関連して, イオン注入による材料表面改質において注入時の試料温度が大きく影響することが知られているが, 今回の実験では水冷の有無による温度差は高々数10°Cで, 硬度の変化には顕著な差は見られなかった。

熱処理後の見かけ上の動的硬度の深さ分布は, 極表面層で動的硬度が未注入よりも上昇しているが, 内部はほとんど変わらないという結果が, 何れの注入条件でも得られており, Fig. 4の結果と良く対応している。

4 まとめ

アルミナ表面の硬度がイオン注入によってどの様に変化するかを, 最大荷重を2, 20, 120gfと変えながら動的微小硬度計によって調べた。イオン注入によって, 何れのイオン種でも極表面(荷重2, 20gf時)の硬度が上昇した。しかし, 最大荷重が120gfでは硬度の変化はほとんど見られなかった。荷重-押し込み深さのデータから求めた見かけ上の硬度の深さ分布を見ると最表面の硬度の上昇が顕著で, その下に相対的に硬度の低い層がみられた。表面の硬化層の厚みは注入エネルギーが大きいと大きくなった。熱処理により, 硬度は全体的に下がったが, 荷重20gf時の動的硬度を中心に未注入試料より相対的に高くなった。より重いイオン種, 高エネルギー注入がより硬くなる傾向があった。

文献

- 1) T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto, O. Kamigaito, J. Mater. Sci., 21 (1986) 1321.
- 2) 岩木正哉, 表面, 25 (1987) 676.
- 3) C.J. McHargue, Nucl. Inst. and Meth., B19/20 (1987) 797.
- 4) M.E. O'Hern, C.J. McHargue, C.W. White, G.C. Farlow, Nucl. Inst. and Meth., B46 (1990) 171.
- 5) N. Moncoffre, Nucl. Inst. and Meth., B59/60 (1991) 1129.
- 6) M. Bauer, S.M.M. Ramos, B. Canut, J.L. Loubet, L. Romona, L. Gea, Ph. Kapsa, P. Thevenard, Nucl. Inst. and Meth., B65 (1992) 301.
- 7) W. Ensinger and R. Nowak, Nucl. Inst. and Meth., B80/81 (1993) 1085.
- 8) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York (1985).