大電流イオン注入装置による TiN コーティング*

竹本 正勝**・鷹野 一朗**・磯部 昭二**・北條 喜一***

(昭和61年4月4日 受理)

TiN Coating formed by Large Current Ion Implantation Machine

Masakatsu TAKEMOTO**, Ichiro TAKANO**,
Shoji ISOBE** and Kiichi HOJOU***

**(Department of Electrical Engineering, Kogakuin University,
Shinjuku-ku, Tokyo, 160)

*** (Solid State Chemistry Lab., Division of Chemistry, Japan Atomic
Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11)

(Received April 4, 1986)

Hardness and wear resistance properties of TiN coating films formed by a newly-designed, large current ion implantation machine were studied. The ion beam of this machine has current and a diameter larger than conventional implantation machines in order to improve surface layer properties of metals and others. This machine provides the maximum ion current of 0.2 A (continuously) at 40 kV or 0.4 A at 20 kV.

Compared with other samples, implantation doses of $6 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ into titanium deposited films of 0.3 micrometer thickness on SUS304 plate give the best friction coefficient within 6 meter long dry sliding length under heavily weighted condition. Optimum relation between ion doses and thicknesses of titanium layer was found. The coated surfaces of the samples were observed by a scanning electron microscopy and were analyzed by an electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA).

1. はじめに

近年, 金属の耐熱・耐摩耗性を向上させる目的で, その表面を TiN や TiC 等で被覆する研究が進められている。特に切削工具の分野においては既に工業化がなされ, 工具の適用範囲の拡大と長寿命化に貢献している¹⁾。このような TiN や TiC 等の成膜法には化学気相蒸着 (CVD) 法, スパッタリングやイオンプレーティング等の物理蒸着 (PVD) 法などがある。しかし, CVD 法ではコーティングの際の材料温度が $1,000^\circ\text{C}$ 程度の高温になるため, 基盤材料の特性への影響があり, 寸法変化の問題もある^{2,3)}。PVD 法は CVD 法と異なり,

低温処理が可能である。中でもイオンプレーティング法は活発に研究され, 金属のコーティング法として既に実用化もされている⁴⁾。しかし PVD 法による被覆は基盤との付着強度が低く, 一般に CVD 法によるものより耐摩耗性が劣る。

そこで新しいコーティング法の一つとしてイオン注入法が注目されてきた。注入されるイオンは高い運動エネルギーを持っているため, 基盤材料への侵入度が大きく, 物質の表面そのものを改質する効果があると考えられる。中でも半導体への不純物添加法として不可欠のものとなっている⁵⁾。

一方, 半導体以外の材料へのイオン注入も研究が進められ, 特に金属材料の表面における特性の改良については1970年頃から始められ, 活発に研究されている⁵⁾。しかし, 金属へのイオン注入では必要とする注入量が半導

* 昭和60年10月1日 第46回応用物理学会学術講演会で講演

** 工学院大学電気工学科 (東京都新宿区西新宿1-24-2)

*** 日本原子力研究所 (茨城県那珂郡東海村)

体より10~1,000倍も多く、大きなイオン電流を長時間持続させる必要がある。この目的での実用型イオン注入装置は Dearnaley により試作され、工具等への応用が報告されている⁶⁾。

このように、イオンビームの大電流化及び大面積化が必要となっており、従来の半導体へのイオン注入用のイオンビーム電流は数百 μA でビームの直径は数 mm 程度であったのに対し、最大 0.4 A という大電流で、しかもビームの直径が 100 mm の大面積イオンビームが出力できるイオン源を持つ、大電流イオン注入装置が開発された⁷⁾。このイオン源を用いて、金属の表面改質や新材料開発等に新たな展開が期待できる。

本論文では上記のような大電流イオン源を持つ、大電流イオン注入装置によって作成した TiN コーティングの硬さ及び耐摩耗性の測定を行った結果を報告する。

2. 実験装置

2.1 大電流イオン注入装置

大電流イオン注入装置の概略を Fig. 1 に示す。

本装置は本体、本体操作装置、純水冷却装置、イオン源用高圧電源及び電源操作装置より構成されており、本体はステンレス製のチャンバー、イオン源及び電子線蒸着装置より構成されている。イオン源はチャンバーの下部に取り付けられ、試料ホルダーは上部に位置する。イオンビームは下方から上方へ向けて照射され、イオン照射と同時に蒸着ができるので、ダイナミックミキシング⁸⁾が可能である。

2.2 イオン源

金属の表面改質等を目的とする本装置のイオン源は、従来にない大容量・大口径のイオンビームを照射することが可能である。

本イオン源は低電圧アーク型に含まれ、ポケットタイプと呼ばれるものである。ガス導入口より導入されたガスは、タングステンフィラメントの陰極とプラズマ室外壁の陽極間に発生させたアークによって電離され、プラズマ化される。生成したプラズマは、プラズマ室を囲むように取り付けられたサマリウムコバルト製の永久磁石によって発生させた多極磁場により、安定に閉じ込められる。

イオン引き出し電極はプラズマ室側より、加速電極、減速電極、接地電極の順で、3枚構成になっている。イオンビームは加速及び接地電極間の強電界によって引き出され、加速される。減速電極は接地電極から逆流する電子を抑制するためのものである。これらの電極の形状は多孔電極になっており、直径 5 mm の丸穴が192個基盤の目状に配置されている。これにより直径 100 mm の

Fig. 1 Schematic diagram of large current ion implantation machine.

イオンビームが得られ、大面積処理が可能になった。本イオン源により得られるイオンビームは、加速電圧 40 kV で室素イオン電流 0.2 A (連続)、瞬時では 0.4 A、あるいは 20 kV 0.4 A (連続)、瞬時では 1.0 A の出力が可能である。

また、各電極及びフィラメントの導入端子は高電圧が印加されるため、絶縁性の高い純水によって冷却され、この一時冷却水は、市水の二次冷却水によって熱交換を行っている。

3. 実験方法

3.1 試料作成

試料母材として $90 \times 90 \times 0.5$ mm のステンレス板 (SUS304) の表面を鏡面研磨したものをを用いた。この母材に前処理として 6×10^{15} ions/cm² の室素イオンを加速電圧 20 kV で照射して表面のクリーニングを行った後、 $8 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度で Ti を蒸着した。さらにこの試料に室素イオンを注入してイオンビームミキシングを行った試料を数種類作成した。この時のイオンビームの加速電圧は 20 kV で一定とした。

また、比較のため $90 \times 90 \times 0.2$ mm の工業用純チタン (純度 99.0%) の板材の表面を鏡面研磨したものに室素イオンを注入した試料を作成した。試料作成条件は、加速電圧 20 kV で 2×10^{15} ions/cm²・sec のビーム強度で室

Fig. 2 Schematic diagram of the pin on disk test machine.

素イオンを注入した。

また、各試料は市水で冷却した試料台に密着させて冷却し、クロメル・アルメル熱電対を試料に密着させて温度を測定した。試料温度は100°Cが最高であった。

試料作成中のチャンパー内の真空度は、1,600 l/secの拡散ポンプと583 l/minの油回転ポンプで構成された排気装置を用いて 10^{-3} Pa以下にしたのち、 1.86×10^{-2} Paとなるように窒素ガスの導入量を調節した。

3.2 測定方法

作成した試料の物理的特性を微小硬度計及び摩耗試験機により測定した。生成した薄膜の表面状態は光学顕微鏡及びSEMにより観察した。薄膜の組成についてはESCAにより評価した。

硬度試験は、蒸着した膜の厚さを考慮して、ヌープ圧子を装着した微小硬度計により、負荷荷重3gで測定した。測定値は各試料に対して5カ所の測定を行い平均した。

摩擦・摩耗試験はFig. 2に示す装置を使用して行った。この装置は薄膜の摩擦・摩耗試験を高精度に行う目的で開発したものである。回転する円盤上の試料台に試料を載せ、この上から一定の荷重で摩耗ピンを押し付ける。この時の滑り抵抗をトルク計で測定し、試料表面の摩擦係数を求める。ピンには硬度一定の鋼球を使用した。

摩耗ピンに鋼球を用いるので、その接触面積はピンが減ると共に増大し、摩耗痕の幅が広がる。鋼球の摩耗量及び摩耗痕の幅から試料の摩耗量及び耐摩耗性の程度を知ることができる⁹⁾。従って測定の都度、新しい鋼球を使用し、直径6mmの鋼球(材質SUJ)にかかる荷重1kg、回転半径7.5mm、回転数135rpm、不潤滑状態で測定した。

Fig. 3 Hardness values of TiN coated SUS304.

4. 実験結果及び考察

4.1 硬度試験

Fig. 3はTi蒸着膜の厚さが0.3 μmと3.0 μmのSUS304についての窒素イオンの注入量に対する硬度を示したもので、Fig. 4はチタンの板材に窒素イオンを注入した試料の硬度である。

実験に先立ってSUS304の硬度を測定した結果は、Hk310であった。Tiの蒸着のみで、窒素イオンを注入しない状態でも硬度が増加しているが、チタンの基盤の硬度はHk330であり、チタンの蒸着のみでなく油拡散ポンプからの炭素による影響と思われる。また、この試料に窒素イオンを注入することにより、さらに硬度が高くなっていることがわかる。また、注入量に対する硬度の変化をみると、注入量が増加すると、ある程度までは硬度も増加するが、それ以後は逆に減少する。この変化の程度はTiの蒸着量によって変化しており、蒸着量に対して窒素イオンの最適注入量があることがわかる。

また、イオン注入後の試料裏面の硬度を測定した結果、Tiの膜厚0.3 μmの試料ではHk305であり、3.0 μmでは、Hk110となっていた。従って両試料の硬度差は膜の厚さだけではなく基盤の硬さの影響を受けていることがわかる。

さらにFig. 4より、チタンに窒素イオンを注入した場合の注入量と硬度の関係は、SUS304にイオンミキシングした場合と同様の傾向であることがわかる。

ここで注入イオンの侵入深さについて考察してみる。ターゲットに打ち込まれたイオンは基盤の原子と衝突して進行方向を変え、次第にその運動エネルギーを失って減速し、最後には停止する。この注入イオンの侵入深さ

Fig. 4 Hardness values of N^+ ion implanted titanium.

Fig. 5 Depth distribution of N^+ ions in SUS304 and titanium target calculated by TRIM-code at 20 keV.

分布の基礎方程式は LSS 理論として知られており⁹⁾, 分布はガウス分布で近似できる.

また, Biersack らはコンピュータを用いて, モンテカルロシミュレーションによりその深さ分布を求めるプログラム“TRIM”を開発している¹⁰⁾. そこでこの TRIM-code を用いて今回の試料作成条件での窒素イオンの侵入深さ分布を求めると Fig. 5 のようになる. 注入されたイオンは 100 nm 付近以下で停止している. これはイオンが蒸着された Ti の膜内で停止して, SUS304 の基盤に到達していないことを示す.

LSS 理論では基盤を非晶質と仮定しているが結晶基

(a): 0.3 μm Ti deposited.

(b): 3.0 μm Ti deposited.

Fig. 6 Friction coefficient of various doses of N^+ ion implanted and unimplanted SUS304.

盤中ではチャネリングにより, 予想される深さの数倍まで侵入することがわかっている¹¹⁾. ところが, 蒸着した Ti は非晶質と考えられるのでチャネリングとは考えにくい. そこで窒素イオン注入時のスパッタリングについて考えてみると以下のことがわかる.

Kanaya らのスパッタリングの理論式¹²⁾によって計算すると, 20 keV で N^+ イオンを入射したときの Ti のスパッタリング収率は約 2.3 atoms/ion となる. 注入する DOSE 量を 5×10^{17} ions/cm² とすれば, スパッタされる Ti 原子は約 1.2×10^{18} atoms/cm² となる. ここで単位体積当りの Ti の原子数は 5.66×10^{22} atoms/cm³ であるか

Fig. 7 Friction coefficient of various doses of N^+ ion implanted and unimplanted titanium.

ら、約 $2.0\mu m$ の厚さがスパッタされる可能性がある。

また、Fig. 3, 4 では窒素イオンの注入量が多くなると、増加した硬度が低下してくる。これはイオンの量を多くすると Ti に対する N の比が大きくなり、その組成が Ti_2N から TiN に、さらに TiN_2 に変化しているためと考えられ、Sundgren は N/Ti が 1.0 を越えると硬度が下がることを示している²⁾。

Fig. 4 において硬度が最も高くなっている、 N^+ の DOSE 量が 1.6×10^{18} ions/cm² 付近での N/Ti を 1.0 と仮定すれば、Ti 基盤中での N^+ の注入量は深さ $0.2\mu m$ 付近で最大密度になる。このことから、Ti の基盤中では Fig. 5 による深さ分布より深くまで N^+ が注入されており、また SUS に蒸着した Ti 中では Ti がスパッタされて膜厚が薄くなり、さらに熱拡散により深さ $3 \sim 4\mu m$ 付近まで注入されていると考えられる。

4.2 摩耗試験

摩耗試験の結果を Fig. 6(a), (b), Fig. 7 に示す。Fig. 6 は SUS304 の場合で、(a) は膜厚 $0.3\mu m$ 、(b) は $3\mu m$ 、Fig. 7 はチタンに窒素を注入した場合の試験の結果である。未処理の SUS304 では試験開始直後に摩擦係数が急増したのに対し、Ti を蒸着したもの及びイオンミキシング処理を行ったものは、いずれも摩擦係数の低い部分がある。特に(a)で注入量が 6.0×10^{17} ions/cm² の場合は、摩擦距離が 6 m もの長い期間で摩擦係数が 0.2 以下という低い値を示している。その後、摩擦係数が急増し、SUS304 の摩擦係数である 0.4 付近の値となっている。これは、ここで TiN の膜が破れたものである。また、図から窒素イオンの注入量により、耐摩耗性が変化することがわかる。しかし、必ずしも注入量が多いほど耐摩耗性が良いとはいえない。

次に、硬度試験と摩耗試験の結果とを比較すると、必

(a): Ti deposited SUS304.

(b): TiN coated SUS304.

Fig. 8 SEM photos of fracture section under the wear track of coated stainless steels after pin on disk test.

ずしも高硬度の時に耐摩耗性が良いとはいえない。このことは W. C. Oliver らも述べているように¹³⁾、硬度と摩耗を簡単に結びつけてはいけないことを示している。しかし、ここで得られた結果から、耐摩耗性及び硬度に対する最適注入量が存在することがわかる。

4.3 生成膜の表面形状及び組成

Fig. 8 にコーティング膜の厚さ $3\mu m$ の試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。撮影した部分は、摩耗試験により鋼球と試料との摩擦によってできた摩耗痕の一部である。(a) はチタンを蒸着しただけで窒素イオンの注入をしていない試料であり、(b) は 2.4×10^{17} ions/cm² の窒素イオンを注入した試料である。いずれの試料も摩耗試験における摩擦距離は等しく、35 m 後の摩耗痕である。

(a) では摩耗痕は左下から右上に向かってついており、多くの凹凸がみられる。これは摩擦により蒸着膜が剝離して削り屑としてその表面に残っているものである。(b) では摩耗痕は左上から右下に向かって付いており、比較的滑らかになっている。また、写真中央部にはコー

ティング膜が剥離した断面が観察できる。

また、摩耗が進むと共に試料と鋼球の接触面積が増加するため、摩耗痕の太さも増大する。従って、摩耗距離が長いほど接触面積が広がる。ところが、光学顕微鏡で観察した結果、摩耗痕の太さは(b)の試料の方が狭い。このことから、蒸着したチタン膜はイオン注入によって耐摩耗性が向上したことがわかる。

生成した膜の組成について ESCA により分析した結果、455 eV 付近の Ti (2p_{3/2}) のピークに窒素によるエネルギーシフトが生じていた。また、X 線解析装置により分析した結果 Ti₂N のピークがあり、TiN 及び Ti₂N が生成されていることが確認できた。さらに、TiN は黄金色をしていることが知られており、作成した試料の表面は TiN 特有の黄金色を示したので、TiN のコーティングができたといえる。

5. む す び

硬度試験の結果から、本装置によって高硬度の TiN コーティングができることがわかった。さらに、同じ厚さの蒸着膜に対しては、窒素イオンの注入量を変化させることで硬度が変化することから、膜厚に適した窒素イオンの注入量が存在することがわかった。

ただし、ここで得られた結果はヌープ圧子の負荷荷重が大きいため、膜本来の硬さではなく、基盤の硬さを含めたものである。したがって CVD や PVD 法による他の文献値より低い値となっている。

摩耗試験の結果から、TiN の膜厚により摩擦係数が左右され、耐摩耗性が変化することがわかった。特にチタンに窒素イオンを注入した場合から明らかなように、耐摩耗性の良い膜を作成するための条件が存在し、これは必ずしも膜厚に比例して良くなるとはいえないことがわかった。

さらに、硬度と摩耗試験の結果を比較すれば、硬度が低くても耐摩耗性の良い試料もあり、双方共に良い特性を得る条件が存在することがわかった。

また、イオンの侵入深さが浅いため、コーティング膜の硬さは予想より小さかった。したがって、今後は Ti 蒸着と N⁺ イオンの注入を同時に行うダイナミックミキシング手法を用いた実験が必要であろう。

このように、大電流イオン注入装置により、短時間のイオン注入で金属の表層改質が可能となり、さらに注入イオンの量及びその時間を加減することによって試料温度を自由に制御できるため、低温処理及び高温処理の両方が可能である。

謝 辞

最後に、ESCA により生成された膜の組成を測定して下さった日本原子力研究所の佐々木貞吉主任研究員に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 杉沢泰次郎：工業材料，**32** (1984) No. 12, p. 60.
- 2) J-E. Sundgren: J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985) 614.
- 3) R. Buhl, H. K. Pulker, E. Moll: Thin Solid Films, **80** (1981) 265.
- 4) 杉沢泰次郎：精密機械，**46** (1980) 547.
- 5) 岩木正哉：真空，**26** (1983) 189.
- 6) G. D. Dearnaley: Mater. Eng. Appl., **1** (1978) 28.
- 7) 鷹野一郎，高森浩太郎，竹本正勝，関口勇，磯部昭二：工学院大学研究報告，**58** (1985) 101.
- 8) A. Matthews and H. A. Sundquist: Proc. Inst. Ion Eng. Congress (1983) 1325.
- 9) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: K. Danske. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., **33** (1963) No. 14.
- 10) J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Instrum. & Methods, **174** (1980) 257.
- 11) P. Blood, G. Dearnaley and M. A. Wilkins: J. Appl. Phys., **45** (1974) 5123.
- 12) K. Kanaya, K. Hojou, K. Koga and K. Toki: Japan J. Appl. Phys., **12** (1973) 1297.
- 13) W. C. Oliver, R. Hutchings, J. B. Pethica, I. L. Singer and G. K. Hubler: Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials, North Holland 603.