低エネルギーイオンビームを用いた 金属窒化物の形成

鷹野 一朗*・磯部 昭二*

(受付1991年6月28日, 掲載決定1991年9月7日)

Preparation of Metal Nitrides
Using Low-Energy Ion Beams

Ichiro TAKANO and Shoji ISOBE

(Department of Electrical Engineering, Kogakuin University, 24-2,
Nishi-shinjuku 1 chome, Shinjuku-ku Tokyo 163-91)

(Received June 28, 1991, Accepted September 7, 1991)

1. はじめに

金属表面における摩耗と疲れ破壊は、腐食と共に機械部品の寿命を大きく左右するため、近年の材料開発では表面特性を向上させることが重要なテーマとなっている。その対策の一つとして、浸炭焼き入れ或は窒化などの表面処理が古くから行われてきた。窒化は金属中に窒素原子を拡散或は注入して微細な窒化物を形成させるため、その分散による硬化と表面に発生する圧縮応力による効果がある¹⁾。窒素を使ったこのような表面硬化法は、古くは塩浴法により行われていた。しかし塩浴法は有害であるCNを使用し、公害対策に相当の施設を必要とするためほとんど行われていないのが現状である²⁾。これに対し近年では、ドライプロセスによる金属への窒化層形成や材料表面への窒化膜形成が広く行われるようになり、新しい材料による表面処理への期待が高まっている。ここではドライプロセスの中でも特にイオンビームを使った窒化処理について報告する。

イオンビームによる処理方法を分類した場合、最も一般的な考え方は、基板表面を境にして表面から基板側への処理を行うか、あるいは表面より表側に処理を行うかで分けられる。これを分かりやすく言えば、基板表面か

ら内側への処理は入れ墨をすることになり、基板表面上に膜を形成していくことは化粧をすることになる³⁾。表面改質では、どのような物質によっていかに新しい表面を作ることができるか、また膜形成では表面に形成した膜と基板との密着性などが研究の対象となっている。いずれの方法もそれぞれ特徴を持っており、従来にない新しい表面の形成が目的である。本解説ではイオンビームを使った窒化物形成に関する特徴と今後解決すべき問題点等について述べる。

2. 金属表面への窒化物形成

2.1 窒化層形成法

ドライプロセスにおける材料表面への窒化物形成法は、基板表面内に窒素を拡散させる窒化層形成と基板表面上に窒化物を形成する窒化膜形成に分類できる。窒化層形成法については、拡散現象を利用したガス窒化が1923年にFryによって行われており⁴⁾、鋼の表面硬化に用いられてきた。この方法は1mm近い窒化層を得ることができるが、表面に安定な酸化物保護膜のあるステンレス鋼のような材料では、特殊な前処理をすると共に、数十時間に及ぶ高温での加熱処理を必要とする。その後、この処理時間を短縮するために積極的に窒素を材料中に拡散させようという考えから、イオン窒化法が1944年にBennekらによって考え出された⁵⁾。この方法はガ

* 工学院大学電気工学科 (新宿区西新宿 1-24-2)

窒化に対して、無公害、短時間処理、低温処理などと共に、スパッタクリーニング作用による表面酸化保護膜の除去など、多くの特徴を持っている。

70年代初頭になるとこれまで半導体製造のために使われていたイオン注入技術を、金属の表層改質に応用しようという試みが行われた^{6,7)}。イオン注入法の特徴は、イオンを選択することで多種の元素を材料に添加でき、またイオンの加速エネルギーや注入量を任意に設定できることから制御性に優れている点である。窒素イオンを使った材料の改質効果については、今までにも多くの報告^{8~11)}があり今後も研究すべき膨大な余地を残している。

また、イオン注入法に関連した技術として、窒素ガス雰囲気中で不活性ガスイオン照射を行い金属極表面に窒化物を形成する技術がある¹²⁾。この方法はイオンビームによって誘起された化学的效果を利用したもので、特にここではノックオン注入法と呼ぶことにする。

2.2 窒化膜形成法

前項のような窒化層形成に対して、材料表面に窒化物をコーティングする窒化膜形成法がある。これらのコーティング方法を大別するとCVD (Chemical Vapor Deposition) 法とPVD (Physical Vapor Deposition) 法に分類できる。CVD法については、1931年MoersによってTiCコーティングが初めて報告された¹³⁾。一般に常圧で行われるようなCVD法は化学的な効果のみ利用したもので処理温度が高いが、近年ではプラズマCVD法等の低温処理も行われている¹⁴⁾。

これに対しPVD法は物理的な効果で成膜を行い、中でもスパッタリング法は古くから知られた現象を利用したもので、電子工業の発展にともない実用化された技術である。窒化物のような化合物の形成には反応性スパッタリング法が用いられており、この膜は蒸着膜より高い付着力を持っている。イオンプレーティング法は現在PVD法の代表的技術と言っても過言ではなく、多くの分野で用いられている。この方法は、Mattox¹⁵⁾によって発表され、無公害、高付着性、高密度膜と言った特徴があげられる。また、反応促進のためにプラズマを使うため、処理温度を低く保つことができる。

さらにPVD法として、イオン注入と蒸着を併用した技術が考え出された。この種のシステムについては、Aisenbergら^{16,17)}による報告が最初である。その後、Wolf¹⁸⁾によってダイナミックミキシング法と称され、その他各研究者によりIon beam enhanced deposition¹⁹⁾、Ion-assisted vapor deposition²⁰⁾、Ion and Vapor Deposition^{21,22)}とも呼ばれている。基本的には、イオンプレーティング法におけるグロー放電や高周波放電の代

わりにイオンビームを用いた方式である。このようなシステムを用いることで、蒸着後にイオン注入を行うイオンビームミキシングや両者を同時に行うダイナミックミキシングのような方法が可能となり、それぞれの膜の違いについても報告されている²³⁾。イオンビームミキシング法は基本的にイオン注入と同じ特徴を持ち、ダイナミックミキシング法は成膜におけるパラメータが多く、様々な実験条件の設定が可能である。

3. イオン注入法による各種遷移金属への窒化層形成

イオン注入法は、半導体製造のための不純物拡散法として実用化されていたが、高輝度イオン源の開発と共に表面改質の分野でも応用されるようになり、金属のみならずセラミックスやポリマーなどへのイオン照射が行われるようになった。イオン注入によって厚さ数百nmの表層領域の改質を行うには、組成や構造が改質特性に大きな変化をもたらすため、これらを制御することが重要な課題となっている。改質特性に影響を及ぼす膜中でのイオン分布状態は、主としてイオンの加速エネルギーと照射イオン量、さらにはターゲットの材質によって決まる。ここではそれらのパラメータ変化により、どのような影響が生じるかを述べる。

表層改質においては、数keVから数百keVのイオンエネルギーを用いることが多く、エネルギーを変えることにより注入イオンの分布状態も変化する。現在では、膜中におけるイオンの振る舞いを、コンピュータシミュレーションにより容易に推測することができる。例えば、4keVと15keVのイオン $3 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ をTi基板に照射した場合、TRIMコード²⁴⁾によるシミュレーションは図1のようになる。シミュレーションはスパッタ効果を考慮して行い、それぞれの上段には全照射イオンのうち50個の軌跡をグラフィック表示し、下段には全照射イオンに対する深さ方向の濃度分布を示す。また、スパッタ量はKanayaらの式²⁵⁾から4keVの場合0.986 atoms/ion、15keVの場合0.978 atoms/ionとした。エネルギーが低いと窒素は表面近くに分布し、エネルギーが高いと打ち込まれた窒素は深くまで広がるのが分かる。すなわち、高エネルギーでイオン照射を行えばイオンは深くまで分布し、同量のイオン照射を低エネルギーで行った場合よりも厚い改質層を得ることが可能である。しかし、スパッタ効果のため、深さ方向の濃度分布はイオン照射量を変えることで著しく変化し、改質効果に大きな影響を及ぼす。

実際に照射量の変化が機械的特性に及ぼす影響を図2に示す²⁶⁾。20keVの窒素イオンビームをTiに照射し

図1 Ti ターゲットに 4 keV 及び 15 keV で照射された N^+ イオンの振る舞いと深さ方向における窒素濃度分布の TRIM コードによるシミュレーション. 照射量はいずれも $3 \times 10^{17} N^+/cm^2$ で、そのうち 50 個の窒素についてグラフィック表示した。

TiN の形成を行い、ピンオンディスク試験機により各試料の摩擦特性を測定した。SUJ 球に対する摩擦係数は、照射量が $5 \times 10^{17} N_2^+/cm^2$ の時に低摩擦係数 ($\mu=0.2$) を示す距離が最も長く、照射量が適切であると考えられる。これに対して $3 \times 10^{17} N_2^+/cm^2$ と $8 \times 10^{17} N_2^+/cm^2$ の場合には、いずれも低摩擦係数を示す距離が短く耐磨耗性に関しては良好な改質効果は得られない。これは、照射量の変化により N と Ti の比や構造が変化したためであり、摩擦特性に関して照射イオンの最適量が存在することは明かである。

以上のようにイオン注入によって表層改質を行うには、照射イオン量やエネルギーが重要なパラメータとな

図2 3 種類の異なるイオン量で照射された Ti ターゲットのピンオンディスク型試験機による摩擦係数の変化. 試験条件は摩擦半径 0.5 mm, 回転速度 135 rpm, 負荷荷重 1 kgf.

図3 6 keV, N_2^+ イオンを $9.6 \times 10^{16} \text{ ions}/cm^2$ 照射した種々の遷移金属に対する表面 N/Me 比。

ることが明かである。ところが、これらのパラメータはターゲット金属によっても異なった値を示す。すなわち同じ注入条件でも、ターゲット金属の種類によってイオンの侵入深さやトラップされる量が全く異なるため、ターゲット金属の材質も一つのパラメータとして考えることができる。

金属に窒素イオン照射を行った研究については多くの報告があり、特に遷移金属系では Ti, Zr, Fe 等をターゲットに用いたものが多い。遷移金属の窒化物には高硬度、高融点を特徴とするものが多く、これら系統だてて研究することは工学的に極めて重要である。ここでは 6 keV で $9.6 \times 10^{16} N_2^+/cm^2$ の窒素イオンを遷移金属を中心

とした種々のターゲットに照射し、大気に曝すことなくその表面組成をX線光電子分光(XPS)により測定した結果²⁷⁾について説明する。図3に示すように第4周期のNa族であるTiに近くなるほどN/Me比(N/Me:窒素と金属の組成比)が高くなる傾向を示す。この傾向は、イオン照射における各金属固有の深さ分布による影響と考えられるため、TRIMコードによりそれぞれの金属に対する表面N/Ti比を計算し、図3のN/Ti比と比較をしたが両者間に相互関係は見いだせなかった。これに対し、熱力学的特性との関係を調べたところ、N/Me比は金属窒化物の生成自由エネルギーに従うことが確かめられている²⁷⁾。このような低エネルギー領域でのイオン注入では、表面特有の現象が関与してくるものと考えられる。

以上のように、イオン注入による表面改質においては照射エネルギーやイオン量、ターゲットの材質の他にターゲットの温度や雰囲気ガス圧等も微妙に影響してくるため、これらを十分考慮して条件設定を行う必要がある。

4. ノックオン注入法による各種遷移金属への窒化層形成

ノックオン注入は不活性元素であるAr⁺イオンを窒素雰囲気中で材料に照射し、窒素原子を基板中にノックオン注入させようという考え方である。この場合のAr⁺イオンは、TiとNとが結合するためのエネルギー伝達的手段として使われることになり、Ar⁺イオンのエネルギーは、窒素原子をはじき飛ばす運動エネルギーとして伝達されるか、あるいはターゲット表面の温度上昇として熱エネルギーに変化する。これらの相乗効果により、ターゲット金属に窒素原子が取り込まれ化合物が形成される。

この方法で8 keV、4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のAr⁺イオンを、7.5 $\times 10^{-2}$ Paの窒素雰囲気中で種々の金属に16分間照射した。すると、図3に示したイオン注入の場合と同じように、金属ごとにN/Me比が異なることが明らかになった²⁸⁾。ノックオン注入の場合には、N/Me比を決定づける要因として、Ar⁺イオンによるスパッタと窒素分子の表面吸着が考えられる。Tiを例にとった場合、Ar⁺イオン1個当たり放出されるTiN分子はおおよそ1個である。これに対して、Ar⁺イオン1個当たり20個のTiN分子が生成されていることから、金属表面への窒素分子吸着量が1原子層以下とすると、非常に速い速度で窒化物が生成されていることになる²⁹⁾。このような現象を物理過程だけで説明することは難しく、熱力学的効果の関与を考える必要がある。図4のように、窒化物の

図4 窒素雰囲気中で8 keV、Ar⁺イオンを16分間照射した種々の遷移金属の表面N/Me比と各金属の窒化物生成自由エネルギーの関係。²⁸⁾

生成自由エネルギーとN/Me比の関係からも、この現象を平衡論的に取り扱えることが分かる。

5. ダイナミックミキシング法によるTiN膜の形成

技術の高度化に伴い材料に対する要求も特殊化し、湿式コーティングでは得られない特徴を持つ乾式コーティングが、表面技術における中心を成しつつある。特に真空を利用したコーティングはドライプレーティングやドライプロセスと呼ばれ、中でもイオン注入と蒸着を併用したダイナミックミキシング法は新しいコーティング方法として注目されている。

コーティング材料に関してはAlの他、遷移金属であるTiやZrの窒化に関する研究が多く行われている。特にTiNは機械的特性や耐腐食性、装飾用などその優れた性質のために様々な方法で形成され工学的な特性が調べられている。一概にTiNの特性と言っても、その形成方法や条件によって非常に異なった特性が得られることがある。これは形成されたTiNの密度や構造等が影響する為であり、これを制御することが重要な課題となっている。ここではダイナミックミキシング法による形成膜について、特に構造が温度から受ける影響について説明する。

1 keVの窒素イオンビームと1 nm/secでのTi蒸着を

表1 室温形成試料と加熱形成試料の各種機能試験結果³¹⁾

機能	評価方法	室温形成試料	加熱形成試料
色	目視による	暗い金色	黄金色
硬さ	硬度試験による測定値	Hk 2000	Hk 3900
耐摩耗性	ピンオンディスク試験での摩擦係数が0.2以上になる距離	2 m	10 m
耐腐食性	交流インピーダンス法による界面通過抵抗	4.4 kΩ	15.8 kΩ
付着力	引っ掻き試験による測定値	1.8×10^8 N/m ²	$+7.1 \times 10^8$ N/m ²

+: 装置の測定範囲をこえており、少なくともこれ以上の値である

同時に行うダイナミックミキシング法で、TiN 膜の室温形成と加熱形成 (500°C) を行った³⁰⁾。加熱形成試料のうち N/Ti 比が 1:1 付近で最大硬度を示したものと、室温形成試料のうち N/Ti 比が 1:1 のものについて各種機能試験を行った。N/Ti 比の決定には XPS を用いたが、そのままの状態では窒素や酸素の吸着により測定困難なため、各試料とも等量のアルゴンスパッタクリーニングを行い表面吸着分子を取り除いた。なお、Ar スパッタによる TiN 表面組成変化についての報告³¹⁾があるが、ここでの Ar スパッタ条件ではスパッタ時間に関わらず N と Ti の比は 1:1 で一定であったことを付記する。

N/Ti が 1:1 と測定された試料の試験結果を簡単にまとめると表 1 のようになる。組成は 1:1 であるにもかかわらず、すべての面で室温形成試料の方が劣っていることがわかる。そこでこれらの原因を調査すべく各種の分析を行った。

図 5 には室温形成試料と加熱形成試料に対する XPS、X 線回折 (XRD)、昇温脱離 (TDS) の分析結果を示す³⁰⁾。XPS 測定の結果どちらのスペクトルも金属 Ti から TiN のラインまで 1.4 eV シフトし TiN の形成を示している。次に、XRD 測定を行ったところ両者のスペクトルに違いが現れた。加熱形成試料では TiN (200) の強度が最も強く現れているが、室温形成試料では Ti₂N (200) の強度が相対的に大きくなり TiN (200) のピークはブロードになっている。このことは、室温形成試料の TiN 構造が変化していることを示している。さらに、膜中に存在する Ti と結合していないフリーの窒素の検出を TDS 法により行った。この試験における温度範囲では TiN は分解しないため、温度上昇にともなって放出される窒素は、結合に関与しないフリーの窒素であ

図5 ダイナミックミキシング法による加熱形成膜 (上側) と室温形成膜 (下側) の各種分析結果。XPS は MgKα 線を使用, XRD は CuKα 線を使用, TDS は昇温速度 1°C/sec.

図6 雰囲気窒素ガス圧に対する Ti 蒸着膜の窒素取り込み量。蒸着速度は 1 nm/sec.

る。試料からの窒素放出は主として P₁ と P₂ の位置で現れ、P₁ は加熱、室温形成両試料に現れる。ところが P₂ においては加熱形成試料でも若干のピークがみられるが、室温形成試料に至っては P₁ よりも大きなピークが確認された。

以上のことから、室温での薄膜形成では、蒸着された Ti が窒素分子を吸着し膜中に取り込んだと考えることができる。これに対し加熱形成の場合には Ti と結合した窒素だけが安定となって基板に残り、他の吸着分子は基板加熱によって真空中に放出される。Ti はサブリーションポンプやゲッターポンプに使用されるようにガス吸着に優れており、図 6 の実験結果からも、Ti 蒸着膜に取り込まれる窒素の量は、雰囲気窒素の圧力と共に

図7 様々な形成方法でのTiN膜形成温度と膜硬度の関係(図中の数字は文献番号を示す). 30): ダイナミックミキシング, 34)36): アーク蒸着, 35)38): イオンプレーティング, 37)39)40): 反応性スパッタリング, +: 膜厚が他の約7倍の15 μm , ++: 著者らの追試による.

多くなることが確かめられている³¹⁾.

このようにフリーの窒素が原因となり, 室温形成の場合には過剰な窒素がTiに吸着し, 化学結合をしないまま膜中に取り残され膜構造を乱すが, 加熱することで結合に関与しない過剰な窒素は膜外に追い出され緻密な膜が形成される. 加熱によって膜構造が緻密になることはMüllerのシミュレーションによっても明らかにされている³²⁾.

膜構造の違いは膜機能を左右し, これを制御するには温度が重要であることを述べたが, 一方で母材への温度影響を抑えた低温でのコーティングが望まれている. このため, 膜の最高特性を維持しつつ, できる限り低温で処理することが要求される. しかし, 図7に膜形成温度と膜硬度の関係を示すように膜形成温度や条件が異なるにも関わらず, 温度と硬度の間には何らかの関係があるようである. すなわち, 温度の上昇と共に硬度は増し400°C付近から飽和状態になる. 我々の追試でも基板加熱温度は400°Cまで低下させることが可能であることを確かめている. 現段階では低温化への限界があるように考えられるが, 雰囲気窒素の取り込みを抑えられるような高真空中で処理を行えば, さらに温度を下げることは可能であろう. またこのような現象は, Tiのように化

学的に活性な金属の場合であって, ガス吸着の少ない不活性な金属の場合には低温化処理は容易であると考えられる.

6. ま と め

近年, 材料についての関心は急速に高まっている. これは, 新製品に関わる技術革新は材料の開発が支えとなっており, 知識技術集約型の高付加価値の製品をグラム単位で売る材料の時代だからである. このような高付加価値材料は必然的に量産性を欠くことになるため, より創造性のある材料の開発が望まれる.

イオンビームを使った窒素物材料は一部製品化されているものの, いまだ多くの研究すべき点がある. 本解説では窒化物形成に関する大まかな傾向を示したに過ぎず, イオン量, イオンエネルギー, ターゲット材料, 形成温度など, これらの条件設定には更なる研究が必要であり, とすれば泥沼化する恐れがある. しかし, これが新材料開発におけるイオンビーム技術の大きな可能性と魅力でもあることは間違いない.

[文 献]

- 1) 日本金属学会編: 金属便覧改訂4版(丸善, 1982).
- 2) 滝島 延雄: 日本金属学会会報, **14** (1975) 89.
- 3) 岩木 正哉: 金属表面技術, **39** (1988) 548.
- 4) A. Fry: Stahl Eisen **43** (1923) 1271.
- 5) H. Bennek and O. Rüdiger: Arch. Eisenhüttenw., **18** (1944) 61.
- 6) S. T. Picraux, E. P. EerNisse and F. L. Vook: Applications of Ion Beams to Metals (Plenum Press, New York, 1973).
- 7) J. F. Ziegler: New Uses of Ion Accelerators (Plenum Press, New York, 1975).
- 8) G. Dearnaley: Mater. Eng. Appl., **1** (1978) 28.
- 9) G. Dearnaley: Nucl. Instrum. & Methods, **182/183** (1981) 889.
- 10) G. Dearnaley, P. D. Goode, F. J. Minter, A. T. Peacock, W. Hughes and G. W. Proctor: Vacuum, **36** (1986) 807.
- 11) 岩木 正哉: 応用物理, **51** (1982) 1058.
- 12) G. I. Grigorov, I. N. Martev and K. K. Tzatzov: C. R. Acad. Bulg. Sci., **32** (1979) 1069.
- 13) 山中 久彦: 日本金属学会会報, **14** (1975) 111.
- 14) 杉澤泰次郎: 工業材料, **32** (1984) 60.
- 15) D. M. Mattox: Electrochem. Tech., **9** (1964) 295.
- 16) S. Aisenberg and R. W. Chabot: J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953.
- 17) S. Aisenberg and R. W. Chabot: J. Vac. Sci. & Technol., **10** (1973) 104.
- 18) G. K. Wolf: Preliminary Copy of Surface Engineering, NATO Advanced Study Institute (Les Arcs, France, 1983).
- 19) R. A. Kant, B. D. Sartwell, I. L. Singer and R. G.

- Vardiman: Nucl. Instrum. & Methods, **B7/8** (1985) 915.
- 20) J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, C. T. Wu and R. H. Hammond: J. Vac. Sci. & Technol., **20** (1982) 349.
 - 21) M. Satou and F. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) L171.
 - 22) 佐藤 守, 藤本 文範: 応用物理, **53** (1984) 195.
 - 23) I. Takano, S. Isobe and M. Takemoto: J. Vac. Sci. & Technol., **A5** (1987) 2191.
 - 24) J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Instrum. & Methods, **174** (1980) 257.
 - 25) K. Kanaya, K. Hojou, K. Koga and K. Toki: Jpn. J. Appl. Phys., **12** (1973) 1296.
 - 26) 石田 雅弘, 馬場 智夫, 関和 一郎, 鷹野 一郎, 竹本 正勝, 磯部 昭二: 工学院大学研究報告, **61** (1986) 81.
 - 27) I. Takano, S. Isobe, T. A. Sasaki and Y. Baba: Applied Surface Science, **37** (1989) 25.
 - 28) Y. Baba, T. A. Sasaki and I. Takano: J. Vac. Sci. & Technol., **A6** (1988) 2948.
 - 29) 馬場 裕治: 化学と工業, **42** (1989) 200.
 - 30) I. Takano, S. Isobe, T. A. Sasaki and Y. Baba: Thin Solid Films, **171** (1989) 263.
 - 31) 鷹野 一郎: 工学院大学博士論文 (1989).
 - 32) K. H. Müller: J. Appl. Phys., **58** (1985) 2573.
 - 33) 矢部 勝昌, 西村 興男: 真空, **34** (1991) 90.
 - 34) O. A. Johansen, J. H. Dontje and R. L. D. Zenner: Thin Solid Films, **153** (1987) 75.
 - 35) J. Zdanowski, J. Markowski and W. Oleszkiewicz: Vacuum, **36** (1986) 591.
 - 36) 岡本 康治, 上條 栄治: 真空, **30** (1987) 786.
 - 37) M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J.-E. Sundgren and U. Helmersson: Thin Solid Films, **122** (1984) 115.
 - 38) R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll: Thin Solid Films, **80** (1981) 265.
 - 39) J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H. T. G. Hentzell: Thin Solid Films, **105** (1983) 367.
 - 40) M. T. Laugier: J. Vac. Sci. & Technol., **A5** (1987) 67.