炭化チタン陰極を用いた真空アークイオン源による チタン+炭素の同時イオン注入*

佐々木 純・杉山 賢司・市古 修身**

(受付1992年8月28日, 掲載決定1993年2月6日)

Simultaneous Ion Implantation of Ti and C
by Vacuum Arc Ion Source with Titanium Carbide Cathode

Jun SASAKI, Kenji SUGIYAMA and Osami ICHIKO

(Electronics Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara, KANAGAWA 229)

(Received August 28, 1992, Accepted February 6, 1993)

1. はじめに

真空アーク (MEVVA: MEtal Vapor Vacuum Arc) 型イオン源¹⁾は, 真空アーク放電のカソードスポットに於ける陰極の部分溶融・蒸発・イオン化をイオン生成の原理として, ほぼ陰極材料に含まれる元素のイオンのみをイオンビームとして引き出すことが出来る特徴を持つ。よって真空アーク型イオン源は, 陰極に導電性の化合物や合金を用いることで二種以上の元素のイオンビームを同時に発生出来る能力を有する²⁾。一方, イオン注入の材料表面改質への応用として, チタンイオンと炭素イオンの二重注入が鉄鋼材料の耐摩耗性向上に対して有効であることが知られている³⁾。そこで我々は炭素チタンがバルクとして導電性をもつ点に特に着目して, 真空アーク型イオン源の陰極に炭化チタンを用いることにより, 従来は逐次工程で処理が行われてきたチタンと炭素の二重注入を一工程へ短縮することを目指した研究を行ってきた。本報は, 炭化チタン陰極をもつ真空アーク型イオン源で発生させたイオンビームにより SUS440C ステンレス鋼及びアルミニウム基板へチタン+炭素の同時二重注入を行ったときの, 基板中の元素分布および基板のトライボロジー特性の改質効果について述べるものである。

る。

2. 実験方法

本実験でイオンビームの発生に用いたのは MEVVA 型と呼ばれる真空アーク型イオン源である^{1,4)}。イオン源の陰極に用いた炭化チタンは, 丸棒形状に加工した有機物バインダーを含むホットプレス体であり, アークはパルス時間 1 msec, 最大電流 80 A の矩形波電流で発生した。イオンビームの引出し及び加速は, モリブデン製の accel-decel 型三枚組多孔グリッドに引出し電圧 40 kV, サプレッサ電圧 -2 kV を DC で印加して行った。炭化チタンを陰極に用いたときのチタンと炭素の比率及び価数分布をタイムオブフライト法により測定した結果は, $Ti : C = 2 : 1$, $Ti^{+} : Ti^{2+} : Ti^{3+} = 23 : 65 : 12$ (平均価数 1.9), $C^{+} : C^{2+} = 91 : 9$ (平均価数 1.1) である⁵⁾。

被注入基板には高クロム鋼系ベアリング鋼 SUS440C およびアルミニウムを用いて, 各々 24 mm × 24 mm (厚さ 3 mm) に切り出した一面を最終仕上げ 0.25 μm ダイヤモンド砥粒でパフ鏡面研磨して処理面とした。注入中の基板は真空チャンバー内の水冷テーブル上の治具に熱伝導性シリコンゴムをはさんで固定され, 赤外線温度計により計測した基板温度は温度計の計測下限 150°C 以下であった。チタンと炭素を併せたイオン注入量は 5×10^{16} , 1×10^{17} , 1.7×10^{17} , 4.5×10^{17} ions/cm² の四水準であり, 注入中の処理チャンバーの真空度は 10^{-4} Pa 以下で

* 平成 3 年 11 月 1 日 第 32 回真空に関する連合講演会で講演

** 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所
(〒229 神奈川県相模原市淵野辺 5-10-1)

ある。処理チャンバー及びイオン源系の排気には粗排気に Varian 社 DVP500 ドライメカニカルポンプ、本排気には CTI 社 Cryotorr 8 クライオポンプを用いた。

基板中の元素深さ分布測定には RSV 社 Anallymat 2504 型グロー放電分光 (GDS) 装置を用いた。また、基板のトライボロジー特性は直線往復摺動摩擦試験機により評価を行った。往復摺動摩擦試験の相手材は SUS440C ペアリング球 ($\phi 6.35$ mm, 非注入) であり、摺動試験前に基板及び球共にアセトン超音波洗浄を行い、無潤滑環境で摺動速度 1 mm/sec, 荷重 0.245 N 及び 0.98 N の 2 水準で試験を行った。また試験中の摺動部には乾燥空気を吹き付け試験の再現性を向上させる様に努めた。

3. 実験結果

3.1 注入試料中の元素分布

本研究で試みた二種元素を同時注入する系で注入後の基板中の元素分布を観測する際には、二つの点が注目されるべきである。即ち、

- (1) 被注入基板が鉄基材料の場合、注入元素がチタン単独でも注入量が大いときには真空チャンパー中の残留ガスが基板表面に吸着・分解した後、炭素がノックオンにより基板中へ侵入することが知られている⁶⁾。チタンと炭素が同時にイオン注入により導入される場合に、この炭素侵入挙動にチタン単独注入の場合と異なった点が観測されるか、という点、
- (2) 互いに容易に化合物を形成する元素であるチタンと炭素を同時に注入する本実験系で、注入元素同志が基板中で化合物形成の為に再分布を行い、各々の深さ分布が単独注入の場合と異なることが生じるか、という点、である。

Fig. 1 には、 5×10^{16} から 4.5×10^{17} ions/cm² まで四水準の注入量各々での、GDS による SUS440C 鋼の (a) チタン及び (b) 炭素の深さ分布の測定結果を示す。Fig. 1(a) において注入量が増大するにしたがってチタン分布のピークが現れるのが遅くなるのは、注入表層と母材とで異なる電気抵抗によって GDS 分析のグロー放電電流が変化し、観測部を掘り進む速度が異なることにより見られたものと推定している。Fig. 1(b) で 1.0×10^{17} ions/cm², 1.7×10^{17} ions/cm² および 4.5×10^{17} ions/cm² の場合に、放電時間 2~3 秒付近でゆるやかに最大値を示すのがイオンビームにより注入された炭素の分布である。更にこれらに重畳して、表面直下 (放電時間約 0.3 秒) で最大濃度を示し深さ方向に減少してゆく分布で観測されるのが上述した残留ガスから侵入する炭素と見える。しかし、同位体炭素等による注入炭素と侵入炭素の区別を

Fig. 1 Depth profiles of (a) titanium and (b) carbon in the implanted 440C stainless steel, measured by glow discharge spectroscopy (GDS) with various Ti+C dose.

行っていない本実験の範囲では、Fig. 1(b)に見られるように混入炭素と注入炭素は明確には分離できない。よって、チタンと炭素の同時注入でもチタン単独注入と同様に炭素侵入が生じることはわかるものの、注入炭素単独の深さプロファイルがガウシアン状分布よりずれたか等を明確に観測することは出来ない。

そこでこの結果に対して我々は次に、アルミニウムが基板の場合にはチタン単独注入で炭素の侵入が生じないという Fukui らの報告⁷⁾に着目して、アルミニウム基板への同時注入実験を行った。Fig. 2 に示すのは、チタンと炭素を合計 4.5×10^{17} ions/cm² 注入した (a) SUS440C 鋼基板および (b) アルミニウム基板中のチタンと炭素の深さ分布の GDS 測定結果の比較である。Fig. 2(b) に示す様にアルミニウム基板中では Fig. 2(a) の SUS440C 鋼の場合と異なり炭素の侵入は見えず、チタン及び炭素各々が独立にガウシアン状の深さ分布を示しているのが観測された。過去の報告によれば、イオン注入された元素はその近傍に親和性が強い元素が存在する場合にそれと

Fig. 2 GDS depth profiles of titanium and carbon in the Ti+C implanted (a) 440C stainless steel, and (b) aluminum.

化合物を形成する等のために再分布を生じることがある。例えば Iwaki らによれば⁹⁾、鉄基板中に注入されたクロムは表面の酸素と酸化物を形成するためにその分布は平均注入飛程により期待される深さにピークを持つガウシアン状プロファイルに加えて、再分布により最表面で濃化したプロファイルが観測されている。しかし、本実験系で同時注入したチタンと炭素は互いに親和力が強い元素ではあるが、アルミニウム基板中で測定した深さプロファイルからは注入元素相互が引合う様な再分布は生じない事がわかった。

3.2 注入試料の摩擦特性

では次に、炭化チタン陰極の真空アークイオン源によるチタンと炭素の同時二重注入を鉄鋼材料へ適用した際のトライボロジー特性を測定した結果を述べる。評価を行ったのは無注入、 1.7×10^{17} 注入、 4.5×10^{17} ions/cm² 注入という三種の SUS440C 鋼試料である。Fig. 3(a), (b)に示すのは往復摺動試験を行った試料の摩擦係数の往復回数による変化を各々荷重0.245N 及び0.98N の場合について測定した結果である。荷重が低い0.245N の

Fig. 3 Continuous coefficient of friction during the reciprocating sliding on unimplanted and the simultaneous Ti+C implanted 440C stainless steel at load of (a) 0.245N and (b) 0.98N.

場合は 1.7×10^{17} 、 4.5×10^{17} ions/cm² いずれの注入量でも摩擦係数は無注入の場合の0.6に対して少なくとも摺動開始後100回以内の範囲では0.2に低下しており、摺動特性が向上しているのがわかる。チタン注入した SUS440C 鋼については、無潤滑での摩擦係数が低下するとき摩擦も低減することが報告されており⁹⁾、Fig. 3の結果でも0.245N 荷重では 1.7×10^{17} 、 4.5×10^{17} ions/cm² いずれの注入量でもチタン+炭素同時注入で摩擦が低減されていることが期待できる。それに対して、Fig. 3(b)の試験荷重0.98Nの場合には、注入量 4.5×10^{17} ions/cm² の試料では依然として顕著な摩擦係数低下による摺動特性の向上が得られるが、 1.7×10^{17} ions/cm² 注入試料では無注入試料との有為差が無い。よって、炭化チタン陰極注入によるチタンと炭素の合計注入量の増大は、注入された SUS440C 鋼の摺動性向上と摩擦低減をもたらす耐荷重の増大をもたらすと考えられる。

4. 考 察

鉄基材料へチタン単独で注入を行った場合にも真空雰囲気から炭素が混入して、非晶質合金層を形成することがあることは既に3.1節に述べた。ここで炭素混入が開始する最少のチタン注入量についての報告は、例えば米国 Sandia 研究所により純鉄への注入の場合で注入量 4×10^{16} ions/cm² 以上¹⁰⁾、また米国 Naval Research 研究所からは 5×10^{16} から 1.6×10^{17} ions/cm² の間¹¹⁾等がある。Fig. 1(b)に於いて注入量 1.0×10^{17} ions/cm² 以上で炭素の混入が観測される。実験に用いたビーム中のチタン：炭素の比が参考文献2)に示すように2：1であれば、チタン+炭素合計注入量 1.0×10^{17} ions/cm² のうちチタンは約 6.7×10^{16} ions/cm² である。しかし炭素混入挙動には注入処理チャンパー中の残留ガス雰囲気が大きく影響を与えるうえ、参考文献10)11)及び本研究の結果はいづれも注入量が離散した値であるために厳密な比較は難しいが、チタン単独注入とチタン+炭素二重注入では炭素混入はほぼ同じ様なチタン注入量で開始していると思われる。炭素混入現象の詳細にはまだ明らかにされていない部分もあるが、鉄基材料のトライボロジー特性改善の目的では混入炭素量の増加は非晶質層の厚みを増大させその改善効果を高める事から¹²⁾、実用上の観点では本研究の Ti+C 同時注入の場合においても積極的に利用が出来ると考えている。

チタンと炭素の注入層中での相互の干渉に関しては、アルミニウム基板に注入した場合に二つの元素が重畳している深さで各々の分布プロファイルにガウシアンからの変形が無いことはわかったが、鉄基板中へチタンイオン注入した場合には Fe-Te-C 系非晶質合金^{3,6,10,11,12)}が形成される為、鉄基板中ではこの非晶質合金形成の過程で再分布を生じている可能性は残されている。しかし、残留ガスよりの炭素混入をおこさず鉄基板中へチタン注入を行うことは難しく、鉄基板中での注入元素の再分布の確認は Fe-Ti-C 非晶質合金の形成挙動の解明と併せて今後の課題と考えられる。

5. ま と め

以上、真空アーク型イオン源に炭化チタン陰極を用いて SUS440C 鋼およびアルミニウム基板へチタンと炭素

の同時二重注入を行った結果、以下の事を明らかにした。

1. チタンと炭素を同時にイオン注入した場合に SUS440C 鋼中では、チタン単独注入の場合と同様に残留ガス雰囲気からの炭素混入が生じ、注入炭素と共に基板中に存在する。
2. アルミニウム基板中でのチタンと炭素各々の深さ分布が同時注入の効果によりガウシアン状プロファイルから乱される事はない。
3. 炭化チタンを用いたチタンと炭素の同時二重注入は SUS440C 鋼のトライボロジー特性改善に有効であり、従来逐次二工程であった処理を一工程に短縮し得る可能性がある。

最後に実験に協力を頂きました水根博樹、佐藤司朗、森綾子各氏に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) I. G. Brown, J. E. Galvin, B. F. Gavin, and R. A. MacGill, Rev. Sci. Instrum. 57, (1986) 1069.
- 2) J. Sasaki, and I. G. Brown, J. Appl. Phys. 66, (1989) 5198.
- 3) 例えば D. M. Follstaedt, F. G. Yost, L. E. Pope, S. T. Picraux, and J. A. Knapp, Appl. Phys. Lett., 43, (1983) 358.
- 4) B. Gehman, G. D. Magnuson, J. F. Tooker, J. R. Treglio, and J. P. Williams, Surf. Coat. Technol., 41 (1990) 389.
- 5) J. Sasaki, and I. G. Brown, Rev. Sci. Instrum. 61, (1990) 586.
- 6) 例えば D. M. Follstaedt, J. A. Knapp, and S. T. Picraux, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 330.
- 7) Y. Fukui, Y. Hirose, M. Iwaki, MRS Symp. Proc. vol. 100, eds, M. J. Aziz, L. E. Rehn, B. Stritzker (1989) 191.
- 8) M. Iwaki, S. Namba, K. Yoshida, and N. Soda, T. Sato, K. Yukawa, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1089.
- 9) J. Sasaki, K. Hayashi, K. Sugiyama, O. Ichiko, and H. Hashiguchi, Surf. Coat. Tech. 51 (1992) 166.
- 10) J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, and S. T. Picraux, Ion Implantation Metallurgy, eds. C. M. Preece, and J. K. Hirvonen, The Metallurgical Society of AIME, 1980, p. 152.
- 11) I. L. Singer, C. A. Carosella, and J. R. Reed, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 923.
- 12) J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, and B. L. Doyle, Nucl. Instrum. Meth., B7/8 (1985) 38.