高エネルギービームによる材料の表面改質

イオンビーム支援蒸着法による表面改質

三宅正司*

1. はじめに

ミニ特集「高エネルギービームによる材料の表面改質」において、本稿ではイオンビームミキシングという現象を利用した材料プロセスを中心に述べることにしている。より具体的には、電子ビーム蒸着やスパッタリングの方法で基板上に種々の材料の膜合成を行う際に、成膜を行いながら同時にイオンビーム照射を行う、いわゆるイオンビーム支援蒸着 (ion beam assisted deposition, IBAD) あるいはイオンビームダイナミックミキシング (ion beam dynamic mixing, IBDM) とよばれるプロセスが対象となる。

この方法は基本的には母材表面に異なる材料を被覆することによる表面改質であり、母材に高エネルギーイオンを照射し、母材表面そのものを異なる性質あるいは機能を有する表層に変える、いわゆるイオン注入とは異なるが、成膜の過程にイオン注入の効果が付与されるという類似性を持っている。

ところで薄膜の新材料あるいは新素材として現在大きな注目を浴びているのが、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素 (cBN)、窒化炭素 (β - C_3N_4) あるいは B-C-N 系化合物などの超硬質材料である。これらの内ダイヤモンドは最もよく研究され、cBN についても基礎的な研究は随分なされてきた。また β - C_3N_4 に関する研究も最近よく見かけるようになってきている。しかし B-C-N 系化合物に関しては皆無といってよい状態である。

一方被覆による表面改質においては、被膜と母材との密着性の問題は、経済性ととも実用的には極めて重要であるにもかかわらず、特に IBAD ではこれまでそれほど熱心に議論されてこなかったが、最近になって界面の問題を強く意識した研究が増えつつあり、被膜の内部応力の問題とともに、今後益々重視されるようになっていられると思われる。

IBAD (あるいは IBDM) によって被膜形成という形態の表面改質を行うとすれば、イオン照射効果が顕著に反映される準安定物質の合成を対象とした研究がより興味深い。その一例としては、同じく硬質窒化物であり耐酸化性において TiN より優れ、実用的にも注目されている (Ti, Al)N などが挙げられる。また上に述べた超硬質材料の内、cBN は通常イオン照射あるいは衝撃がないと合成できないと言われていて、議論するのに良い一例である。

我々のグループは、IBAD 法を用いてこれらの材料の被膜について精力的に研究を行っている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。以下においては IBAD による (Ti, Al)N 被膜の微細構造に及ぼすイオン照射効果、ならびに cBN 被膜の密着性向上のための界面制御の問題を述べて、IBAD による表面改質研究の現状を紹介する。

2. 実験方法

(Ti, Al)N の場合には、真空容器内で単結晶 Si(111) ウエハー基板上に、窒素イオンビーム (エネルギー: 0.2~20 keV) を照射しながら、Ti と Al を別々に電子ビームにより

* 大阪大学教授; 接合科学研究所 (〒567 茨木市美穂ヶ11-1)

Surface Modification by Ion Beam Assisted Deposition; Shoji Miyake (Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: ion beam assisted deposition, ion beam dynamic mixing, cubic boron nitride, titanium aluminium nitride, surface modification, super-hard materials, interface control, metastable phase

1997年5月9日受理

蒸着させて (Ti, Al)N 被膜を作成する。この時 Ti と Al の蒸着を独立に制御することにより、希望とする組成の被膜を形成することができる。窒素イオン束や Ti+Al の基板上への輸送量と、イオンエネルギーを変化させて被膜の微細構造を調べた。被膜形成室の到達真空度、および成膜中の窒素圧力はそれぞれ、 9×10^{-5} Pa および $(2 \sim 3) \times 10^{-3}$ Pa である。基板温度は約 520 K に保たれた。

一方 cBN 被膜形成の場合には、エネルギーが 1 keV の窒素とアルゴンの混合したイオン(ガス流量：60%Ar+40%N₂)を用いた。また被膜と基板の界面制御には、イオンとしては 10 keV の窒素イオンを利用した。基板はおなじく単結晶 Si(111) ウエハーを用い、その温度を 673 K に保った。

被膜の組成分析にはラザフォード後方散乱法(Rutherford Back Scattering, RBS), 光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)などを用いた。そして微細構造解析には透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)観察を行ったが、観察にあたっては特に成膜後の試料に対して物理的・化学的な影響を与えないような工夫がなされた。また相の同定にはフーリエ変換赤外分光法(Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR)を利用した。

さらに (Ti, Al)N の耐酸化特性のためには、白金基板上で成膜し大気中で 0.083 K/s で昇温して、その質量変化を自動記録式熱天秤で測定した。また cBN の場合の膜の内部応力を、Si 基板の曲率半径の変化から求め、硬度測定およびスクラッチ試験を行った。

3. (Ti, Al)N 被膜の微細構造と特性⁽¹⁾⁽²⁾

図 1 に膜中の Ti と Al の組成を変化させた時の (Ti, Al)N 被膜の TEM による回折パターンを示す。個々に見えるネットパターンは、Si 基板によるものである。膜中の Al 含有量が 37~67 原子%Al の範囲では、TiN と同様の B1-NaCl 型構造を示し、Ti₃Al などの金属間化合物や AlN などの回折

は見られなかった。しかし Al 含有量が増えて、71 原子%Al になると NaCl 型にウルツ鉱型構造の混ざった 2 相が認められ、さらに 84 原子%Al では AlN と同じような構造の B4-ウルツ鉱型の単相構造となっている。

IBAD による Ti-Al-N 3 元系のこのような変化を、構造組織図として示したものが図 2 である。この 3 元系では平衡状態において、Ti, Al および N はそれぞれ AlN, TiN, TiAl に固溶しない。しかるにこの図に示されるように、67 原子%Al 迄は TiN と同じ B1-NaCl 型構造で、窒素イオンの照射により Ti にかかわって Al が強制固溶され、全体として準安定の単相状態として存在していることを表す。さらに Al 最大固溶状態にある被膜が最も優れた硬度と耐酸化性を与える可能性があるが、B1-NaCl 型単相として存在しうる最大固溶度の約 67 原子%Al は、理論的な予測に基づく値の 65.3 原子%Al と良い一致を示している。

次に (Ti, Al)N の格子定数を見るために、Al 含有量によ

図 2 IBAD で作成された 3 元系 (Ti, Al)N 被膜の構造組織図。

図 1 種々の Al 含有量に対する (Ti, Al)N 被膜の TEM 観察パターン。

る(220)面間隔 d_{220} の変化を調べた。その結果を図3に示す。この場合輸送比は1.0で、イオンエネルギーを0.2 keVならびに2 keVにしている。この図からまず第一にAl含有量が0原子%(すなわちTiNの場合)でも、面間隔はJCPDSのカードによるデータ($d_{220}=0.14997$ nm)より小さいが、これはイオン照射により圧縮応力が生じているためであると推測される。次にAl含有量が増えると面間隔がさらに減少するが、これは圧縮応力の影響によるものより遥かに大きい。この原因はTiNの格子中のTi原子の一部が、原子半径のより小さいAl原子と、強制的に置換されているためであると考えられる。また面間隔の減少はイオンエネルギーが大きい2 keVの方が顕著であるが、イオンから被膜への

図3 輸送比 $N/(Ti+Al)$ が1.0のときの(Ti, Al)N被膜のNaCl構造に対する格子間隔 d_{220} のAl含有量依存性。

図4 IBAで形成された(Ti_{0.7}Al_{0.3})NおよびTiN被膜の質量増加の温度依存性。

エネルギー輸送による、Ti-Al-N系での原子のミキシングがより強く起こっていることによるものと思われる。

最後に耐高温酸化特性を調べた結果の一例を図4に示す。TiNについては予想通り973 Kから酸化がはじまっているが、(Ti₇₀Al₃₀)N被膜では1173 K程度まで変化がみられず、より良い特性を示す。すなわち高温で被膜表面にAl₂O₃が形成され、拡散バリアーとなって更なる酸化の進行をくい止めていると考えられる。

4. cBN被膜形成における界面制御⁽³⁾⁽⁴⁾

すでに述べたように、種々の気相合成法でcBN被膜を合成するには、イオン衝撃が不可欠であることが認められている。しかしこのイオン衝撃に起因して発生する、2~3 GPa以上に及ぶ大きな圧縮応力により膜の剝離・破砕が生じ、実用化を阻害する大きな要因となっている。そこでIBADを用いて膜の組成および相構造を制御するとともに、基材との間に中間層を形成して、この巨大な圧縮応力を緩和させることにより、高い密着性を持った被膜形成を試みた。

具体的には中間層としてB-rich層の挿入を行い、そのうえにcBN被膜を作成した。図5にこのようにして作成された被膜の深さ方向の組成分析結果の一例を示す。図においてB-rich層は厚さが約150 nmで、ホウ素を蒸着しながら10 keVの窒素イオンを少量照射して作っている。その組成比B/Nは約10である。この層とSi基板との界面には窒素イオンの飛程に相当し、Si, B, およびNが共存する約40 nmの界面混合層が形成され、基板とB-rich層は密着していることを示す。そしてB-rich層の上に形成したcBN層(約350 nm)は、ほぼ化学量論的組成(B/N~1)となっている。

図5の試料のFTIRによる相の同定結果を図6に示す。図において下部の図は中間層のみを成膜した時のスペクトル

図5 AESにより調べた中間層挿入型cBN被膜の深さ方向組成分布の一例。

図6 中間層挿入型 cBN 被膜の中間層ならびに cBN 層の FTIR スペクトル。

図7 中間層挿入型 cBN 被膜内部応力の中間層厚さ依存性。

図8 中間層挿入型 cBN 被膜のスラッチ試験における臨界荷重のヌープ硬度に対する依存性。

であるが、当然 hBN あるいは cBN のいずれのピークも示していない。しかしこの上に形成された化学量論的組成の膜に対応する一番上の図では、まだ少し hBN 相も残っているが、cBN 相の強いピークが観測され、中間層を挿入しても cBN 被膜が安定に形成できることを示している。

次にこのようにして得られた密着性の良い被膜の内部応力を調べた結果を図7に示す。中間層を挿入しない場合は、 2.41 ± 0.26 GPa の圧縮応力が発生している。これに対して中間層を挿入し、その厚さを変化させると、50 nm 以上では応力は大きく減少し、0.5 GPa に近い値を示し、剝離・破砕もみられなかった。しかるに B-rich 層のみの場合の応力は 0.56 ± 0.14 GPa を示していたので、作成された cBN 被膜の圧縮応力が B-rich 層によって緩和されていると考えることができる。

このような結果をもとに、被膜の硬度と密着性の関係を調べた結果を図8に示す。図から明らかなように、B-rich 中間層を挿入することにより、cBN の割合が多い被膜で硬度の大きな場合でも、高い密着性が得られている。今後は中間層の組成をさらに検討することにより、より実用性の高い cBN 被膜が得られるものと期待している。

5. おわりに

以上、イオンのミキシング効果を利用するイオンビーム支援蒸着 (IBAD) 法による、(Ti, Al)N および cBN 硬質窒素化合物被膜の形成と界面制御について、我々の研究を基にして報告した。今や IBAD 法はイオンビームプロセスの一つの大きな流れとなりつつあるが、プラズマプロセスとの競合を考えると、まだまだ力不足といえる。また最近ではイオンとプラズマプロセスの融合ともいえる、プラズマイメージョンイオン注入 (Plasma Immersion Ion Implantation, PI³) など話題になっている。これらの動向も含めて今後のイオンビームプロセスを考えるうえで、本稿が少しでも参考になれば幸いである。

なお上に述べた cBN 被膜に関する研究は、筆者の所属する表層機能制御技術研究会 (DAIORT) で中心的に行われているものであることをここに付記する。

文 献

- (1) Y. Setsuhara, T. Suzuki, Y. Makino, S. Miyake, T. Sakata and H. Mori: Nucl. Instrum. Methods, **B106**(1995), 120.
- (2) 鈴木常生, 節原裕一, 巻野勇喜雄, 三宅正司, 坂田孝夫, 森博太郎: Proc. 3rd Symp. on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Mate '97, (1997), 127.
- (3) T. Suzuki, Y. Tanaka, Y. Setsuhara, S. Miyake, M. Suzuki and M. Kumagai: Proc. 4th NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials, ISAM '97, (1997), 141.
- (4) Y. Setsuhara, T. Suzuki, Y. Tanaka, S. Miyake, M. Suzuki, M. Kumagai, K. Ogata, M. Kohata, K. Higeta, T. Einishi, Y. Suzuki, Y. Shimoitani and Y. Motonami: Nucl. Instrum. Methods, **B127/128**(1997), to be published.