技術資料

イオン注入による表面処理*

佐 藤 守**

Modification of Surface Properties by Ion Implantation*

by Mamoru Satou**

キーワード: イオン注入, イオンミキシング, 真空蒸着, 表面改質, 薄膜, 混合相

1. はじめに

最近, 加速されたイオンビームを材料に照射して材料表面層だけの性質を変える研究が広く行なわれている。特に, 機械部品や電子部品等が増々軽薄短小化される時代になると, 材料の表面の性質が材料全体の特性を支配する割合が増え, 材料の特性を考える上で材料表面層の特性が重要な要因となって来ている。たとえば, 電気的腐食, 機械的摩耗及び摩擦等の現象はすべて材料表面で起きる現象である。このように材料表面の性質が材料全体の性質に与える影響力の占める割合が大きくなるにつれて, 材料表面に新たな性質を持つ物質を付加して表面特性を変えるコーティング技術や表面層だけに不純物を導入するイオン注入法による表面改質技術等に関心が強まりつつある。

このイオン注入法は全く従来の方法とは違って, 材料の表面層だけを母材と全く違う性質を持った電気的, 光学的, 機械的及び化学的に優れた性質に改質できる技術として注目されている。しかしこのイオン注入法と言えばシリコン半導体材料を中心に微量な不純物元素を導入し, 材料の電気的特性を変える IC, 超 LSI 等の電子デバイス素子の製造プロセス技術として, 半導体産業界にはなくてはならない重要なプロセス技術となっているが, 今日では半導体以外の金属¹⁾, セラミックス²⁾, 高分子³⁾などについても研究がなされている。これは, イオン注入された元素が母材を構成する元素と化学結合を起こし, 結晶構造や表面層の化合物の組成を変えることによって母材と違った性質を持った物質が合成されるため, 新しい表面機能を持った材料の開発が期待されるからである。

また, このイオン注入法は表面層の組成比, 微細的構造の変化, 改質層の厚さ等を精度よく制御できる, 新しいプロセス技術でもあることもイオン注入法の特徴でもある。この方法での物質合成は通常の熱平衡プロセス状態での物質合成とは異なる。なぜならば電気的に加速されたイオンの持つ運動エネルギーを熱エネルギーに換算してみると, 1 eV の電気エネルギーを持つイオンは 10000°C に対応する熱エネルギーを持っている。従って, 電気的に加速されたイオンを使った物質合成法は従来の熱化学的プロセスではなく, 非熱化学なプロセスによる非熱平衡状態で物質を合成するプロセス技術である。

イオン注入法では数百 KeV のエネルギーにイオンを加速して基板に衝突させるため, ほとんどのイオンは基板の内部に侵入し, 表面層に合金あるいは化合物を形成し, 表面の電気的, 化学的, 光学的, 及び機械的性質を変えることになるが, 基板の機械的及び化学的性質を変えるには多量のイオンの注入が必要で, 短時間に処理するためには大電流を発生するイオン注入装置が必要である。また, 照射されるイオンの侵入深さ(飛程)は厚くても, 1 μm 程度であり, この程度の表面層の改質しかできない。したがって, イオン注入法だけでは比較的厚い層の機械的性質, すなわち耐摩耗性, 耐腐食性や硬度の向上はあまり期待できない。ここではイオン注入法の特徴及びイオン注入法^{4,5)}を拡張した技術として最近注目を集めているイオンビームミキシング法についても述べてみたい。

2. イオン注入法

材料の表面層の改質に広く利用されるプロセス技術となっているイオン注入法は今日では半導体以外の材料, セラミックス, 金属, 高分子等にも用いられている。このイオン注入法は改質しようとしている材料を構成する

*原稿受付 昭和62年11月17日

** 大阪工業技術試験所 Government Industrial Research Institute, Osaka

元素とは全く無関係な元素でも自由に選択して注入することが出来る。したがって、材料の表面層の性質を改質しようとする場合、材料を構成する元素と注入イオンとの組み合わせやイオンを照射するときの注入条件(基板温度、イオンの加速エネルギー、注入量、イオン電流、イオンの質量等)によって材料の表面層には、合金、化合物、固溶体、非晶質、等が形成される。このほかにイオン注入の特徴をまとめてみると下記のようになるであろう。

- ① 低温プロセスである。
- ② 寸法・形状変化がない、精度の良い制御と再現性が可能
- ③ 不純物元素の侵入深さや濃度分布が制御できる。
- ④ 溶解度に関係なく不純物元素を導入できる。

等が考えられる。しかし、他方、材料を構成する元素との化合物以外の物質を合成することは出来ない。また、多数の照射損傷が導入されるなどの欠点もある。

まず、イオン注入法の特徴である不純物元素の侵入深さと分布の状態について述べる。

イオン注入したい元素をイオン化・加速した後このイオンを試料に照射する。イオン注入装置は一般にイオンを生成するイオン源とイオン源から電気的イオンを引き出し加速する加速系と分析系、走査系、試料室より構成されている。イオン化したい元素がチタン、クローム、鉄等の固体状態の元素の場合は低い温度で気体になるような単体または化合物の固体をイオン源内のオープンに充填し、このオープンを電気的に加熱して固体を気化させる。気体状態になった原子、分子にフィラメントから放射する熱電子を衝突させてプラズマ状態にして原子・分子のイオンを作る。一般にイオン源の外から磁石またはコイルを用いてイオン源中を高磁場状態にして、電子と原子、分子の衝突確率を高めて高密度のプラズマを発生させる。イオン化された原子、分子をイオン源から引き出し、引き出されたイオンビームを一定の形状に整えた後分析系によって必要とするイオンだけを抽出すると同時にイオンビームを数 mm の径に収束させる。このイオンビームを必要なエネルギーに加速した後物質表面に照射する。ビームが試料表面に均質に照射されるように x 軸、y 軸に走査できる走査系があり、これにより試料表面を均等にイオン注入することができる。10 KeV から数百 KeV に加速されたイオンを試料表面に照射すると、イオンは試料中の電子や原子との衝突を繰返しながら持っている運動エネルギーを失ない、表面からある一定の深さの所でイオンは停止する。この時、衝突効果により試料中の原子の一部は格子点から飛び出し、固体中に多数の欠陥が形成される。イオンが固体物質中で停止

するまでの時間は 10^{-12} 秒のオーダーであるが、金属試料の場合、イオン照射による発生した欠陥の多くはこのような短時間でもほとんど消滅する。しかし、それでも金属中には欠陥が残存する。試料の表面層には導入された不純物イオン原子と、放射損傷で生じた欠陥を含まれている。このイオン注入原子の分布状態は表面層から数 10 nm の深さの所を中心にガウス型の濃度分布を示す。

最大濃度を示す中心位置、すなわち注入原子の最も高い、存在確率を示す試料表面からの深さを平均投影飛程 ($\bar{R}_p$) と呼ばれている。また、この注入原子の分布曲線の広がりを示す値は標準偏差 ($\Delta \bar{R}_p$) で定義される。注入イオンの分布曲線^{6,7)}を一次近似で表わすと次の式で表わされる。

$$N(x) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi} \Delta \bar{R}_p} \exp \left\{ -\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2 \Delta \bar{R}_p^2} \right\} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで $N(x)$ は試料表面から深さ x における濃度 (ions/cm³) であり、 N_p は単位面積当りの注入されたイオンの注入量 (ions/cm²) である。注入されるイオンの分布状態については、イオンの加速エネルギーが大きくなるにつれて一般に $\bar{R}_p$ と $\Delta \bar{R}_p$ の値は大きくなる。注入イオンの分布状態の一例を図 1 に示す。この分布は非晶質状態の試料に対する分布である。試料が単結晶の場合はイオンの入射方向が試料の結晶軸と平行になると、イオンは試料の格子と衝突することなく深くまで侵入するような、チャンネルング現象が起り、注入イオンの分布状態の推定ができなくなる。このため、結晶性の試料に対しては常にチャンネルング現象が起らないような照射方向、すなわち結晶軸に対して 7° 度以上に

図 1 注入イオンの濃度分布 ($\bar{R}_p$ 平均投影飛程, $\Delta \bar{R}_p$ 標準偏差)

傾むけた方向からイオン照射が行なわれる。この条件でイオン照射すると(1)式を使用することができる。また、注入時の試料温度が高くない場合、すなわち、注入イオンの熱拡散が起らないような温度であれば同じ考えのもとで濃度分布が計算できる。試料が鉄である場合の各種イオンに対する R_p 及び ΔR_p の値を図2⁸⁾に示す。注入イオンを窒素元素 ($Z=7$) であるとすれば 100 keV の加速エネルギーで鉄に照射すると鉄表面から $0.1 \mu\text{m}$ (R_p) の深さの所を濃度が最大となり、分布曲線は半値巾、 $0.04 \mu\text{m}$ ($2\Delta R_p$) のガウス型の曲線となる。最大濃度 N_{max} (ions/cm³) は

$$N(\text{max}) = C_s / \sqrt{2\pi} \Delta R_p \sim 0.4 C_s / \Delta R_p \quad \dots\dots(2)$$

である。ここで C_s は単位面積当りの全注入量 (ions/cm²) である。この最大濃度は表面層に導入される原子濃度であり、一般に一割以上の不純物原子を導入するには全注入量として 10^{17} ions/cm² 程度の照射量が必要となる。

このイオン注入法を用いた金属表面処理技術及び応用を考えると図3⁹⁾のようにまとめられる。図3の中のaは半導体デバイス等に用いられた不純物原子のドーピング法を金属に応用した場合である。金属表面層を窒化物、酸化物、炭化物のセラミック物質に変えて耐熱性、耐摩耗性、耐食性の向上を目的とする表面処理が可能である。特に各種工具や人工骨等に対して応用が試みられている。図4は各種金属、合金、セラミック材料に対して各種イ

オンを注入したときに材料表面層に期待される性質(耐食性、硬度、耐摩耗性、耐摩擦性、等)を示したものである。図3bはイオン注入する前に薄い基板と蒸着膜を基板表面上に形成させた後、不活性ガスイオンを照射して基板元素と蒸着原子との合金化及び化合物形成を目的としたイオンビームミキシング法を示したものである。この方法は半導体デバイス等の電極のシリサイド形成に

図3 イオン注入を利用した金属表面改質

材 料	特 性	イ オ ン
Aluminum alloys	Corrosion	Mo
	Hardness	N
Beryllium alloys	Hardness	B
	Wear	B
Ceramics	Hardness	Y, N, Zr, Cr
	Wear	O, N
	Toughness	O, N
	Wear	N, Co
Co-cemented tungsten-carbide	Hardness	N, Co
Copper alloys	Corrosion	Cr, Al
Steel, high alloys	Corrosion	Cr, Ta, Y
	Wear	Ti+C
	Hardness	Ti+C
	Fatigue	N
Steellow alloys	Friction	Sn, Ag, Au
	Corrosion	Cr, Ta
	Wear	N
	Hardness	N
Super alloys	Fatigue	N, Ti
	Friction	Sn
	Wear	Y, C, N
Titanium alloys	Corrosion	Pt, Au, Ta
	Corrosion	N, C
	Wear	N, C, B
	Hardness	N, C, B
Zirconium alloys	Friction	Sn, Ag
	Fatigue	N, C
	Wear	C, N, Cr+C
	Hardness	C, N
	Corrosion	Cr, Sn

図4 イオン注入により得られる特性

図2 鉄へ注入したイオンの平均投射飛程 ($\bar{R}_p$) とその標準偏差 (ΔR_p) Z は注入イオンの原子番号

用いられている。これはイオン照射によって基板と蒸着膜間にミキシング相を作り、低い熱処理温度でも容易にシリサイド化が行なえるものである。cはイオン注入と同時に真空蒸着を行なうダイナミックミキシング法または IVD (Ion and Vapour Deposition)⁹⁾ 法と呼ばれる方法である。この方法は基板と形成されてコーティング膜間に強い密着性を持たせうる表面処理方法である。

すなわち、イオン照射と蒸着を同時に行なうと基板表面層にミキシング相を形成しながらコーティング膜が成長するための強い密着性がえられる。前述したように、イオン注入による改質層の厚さは平均投影飛程 (R_p) から推定されるようにイオン注入時の加速エネルギーで決定されるため、厚い改質層を形成するには高エネルギーに加速する高価な加速器が必要である。しかし、このダイナミックミキシング法を用いると、低い加速エネルギーの装置でも厚いコーティング膜を成長させることが出来る。また、基板材料を構成する元素との化合物だけではなく、全く別の性質を持った物質を基板材料と関係なく成長させることができる特徴もある。このダイナミックミキシング法はイオン注入技術が拡張された技術である。

ダイナミックミキシング法でステンレス鋼上に形成した TiN 膜中の各元素の濃度分布状態を図5に示す。加速エネルギー 5 keV の Ar^+ で約77分間エッチングすると約 1000 Å の膜厚の TiN 膜が削除される。エッチング時間を15分間にすると基板の Fe が現われると同時に窒素及び Ti 元素の濃度が減少し始める。窒素、Ti 及び Fe が共存している混合相は約 500 Å である。ただ窒素元素が Ti よりも 150 Å 程深くまで存在しているのは、注入イオンの窒素があるためである。このように、ダイナミックミキシング法では基板と成長膜間には混合相が存在する。また、この相の厚さは 40 keV の窒素イオンが Fe に注入されるときに平均投影飛程 (R_p) にほぼ等しい。

図5 ステンレス鋼表面に成長した TiN 膜中の各元素の X 線光電子分析による濃度分布

この TiN 膜を X 線回折法で調べると図6¹⁰⁾に示すように TiN の結晶粒子が成長していることが分かる。特に TiN 結晶の (200) 面が強い回折線を示し、その他の回折線はほとんど認められない。この結果は基板平面に平行に (200) 面を持つ配向性の強い TiN 結晶粒が成長していることを意味する。2 θ =44° または 2 θ =51° に現われている回折線は基板のステンレス鋼の γ 相の回折線である。この TiN 膜の形成時の基板温度は室温であるが、容易に TiN 結晶膜が得られる。この時のイオンビームの基板に対する入射角は垂直であり、しかも Ti と窒素の原子比が 1 である。すなわち化学量論的組成比を持つような作製条件でイオン注入と蒸着を行って TiN 膜を得ている。同様な作製条件で基板に対するイオンビームの入射角を変えると、成長する TiN 膜の結晶状態が変化する。図7は基板に対するイオンビームの入射角 (θ) と結晶状態の関係を示したものである。入射角度が垂直のとき ($\theta=0^\circ$) TiN 結晶の (200) 面が基板面と平行に配向するが、入射角度が 15° のときは、全く回折線が観測されない。この場合はこの TiN

図6 TiN 膜の X 線回折結果

図7 基板に対するイオン照射方向と TiN 膜結晶の配向性

膜は非晶質の膜であると考えられる。30°の入射角でも回折線が認められなかったが、イオンビームの入射角を45°の角度にすると、(200)面からの回折線のほかに新に(111)面からの回折線が現われてくる。このように、このイオン注入法と蒸着法を組み合わせたダイナミックミキシング法はコーティング膜の結晶構造を制御することの出来る技術として最近注目されている。またイオンと固体との相互作用がどのように膜成長機構に関与しているかを明らかにする研究も行なわれ始めている。

3. む す び

イオン注入法は従来の熱平衡状態で行なわれる表面処理技術ではなく、非熱平衡状態で行なう新たな表面処理技術である。このため、膜の結晶構造も製作条件で制御でき、高温、高圧状態でしか合成できないダイヤモンド膜や立方晶系窒化ホウ素膜の合成も可能である。また、超過和な表面層の形成も期待される。このほか、セラミックス表面の10 μ m程度の欠陥もイオン注入法により補修が可能である。このためセラミックス材料の破壊強度の向上が得られている。このように、材料の表面状態が材料機能を支配する事象に対して今後イオン注入技術が果たす役割は極めて大きいものがある。

参 考 文 献

- 1) P. Sioshansi; Ion Beam Modification of Materials for Industry, Thin Solid Films 118 (1984) 61
- 2) C. J. McHargue; Ion Implantation in Metals and Ceramics, International Metals Reviews, 31 (1986) 49
- 3) J. K. Hirvonen; Surface Modification of Polymers and Ceramics, Advanced Materials and Processes 5 (1986) 33
- 4) G. Dearnaley and P. D. Goode; Techniques and Equipment for Non-semiconductor Applications of Ion Implantation, Nucl. Instrum. Meth, 189 (1981) 117
- 5) J. K. Hirvonen; Industrial Application of Ion Implantation, Mat. Res. Sym. Proc., Vol. 27 p. 621 (Elsevier, New York 1984)
- 6) J. F. Gibbous, W. S. Johnson and S. W. Mylroie; Projected Range Statistics, Halstead Press/Division of John Wiley and Sons. In: Stroudsburg, Pennsylvania (1975)
- 7) G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen; Ion Implantation, North-holland publishing Co. (1973) 495
- 8) 岩木正哉, (ほか2名); イオン注入装置と注入金属の2, 3の摩擦特性, 潤滑, 第24巻, 第6号, (1979) 353
- 9) 佐藤守, 藤本文範; イオン注入と真空蒸着による薄膜合成 (IVD法), 応用物理, 第53巻, 第3号, (1984) 195
- 10) M. Satou, Y. Andoh, K. Ogata, Y. Suzuki, K. Matsuda, and F. Fujimoto; Coating Film of Titanium Nitride Prepared by Ion and Vapour Deposition Method, Jap. J. Appl. phys. 24 (1985) 656
- 11) M. Kiuchi, M. Tomita, K. Fujii, M. Satou and R. Shimizu; Titanium Nitride Crystal Growth with Preferred Orientation by Dynamic Mixing Method, Jap. J. Appl. phys. 1 26 (1987) L 938.