クロム板への高濃度窒素イオン注入

藤花 隆宣*, 岡部 芳雄**, 岩木 正哉***

High Dose Nitrogen Implantation into Chromium Plates

Takanobu FUJIHANA*, Yoshio OKABE** and Masaya IWAKI***

A study has been made of the microstructure and mechanical properties of chromium subjected to high-dose nitrogen implantation. The substrate used was polycrystal chromium plates 1 mm in thickness with a purity of 99.9%. The implantation of nitrogen (N^+) ions was performed to doses of from 1×10^{17} to 1×10^{18} ions/cm² at an energy of 100 keV. The substrate temperature during N^+ -implantation was kept at approximately 20 °C. The depth profiles of atoms in the implanted layers were estimated by Auger electron spectroscopy combined with Ar^+ sputter etching. The identification of nitrides produced by implantation was practiced by X-ray diffraction. Near-surface hardness was measured by a Knoop hardness tester. Friction coefficients were measured using a Bowden-Leben type friction testing machine. The nitrogen depth profile for the highest-dose sample showed a quasi-rectangular distribution, and maximum concentration did not exceed about 50 at %. The X-ray diffraction patterns revealed that various nitrides were formed at each dose, and the increase in hardness corresponded to the dose increase. The friction coefficient for the highest-dose sample was less owing to the formation of chromium nitrides. It is concluded that the formation of nitrides by high-dose nitrogen implantation is useful for improving the mechanical properties of chromium plate.

Key Words: Chromium Plate, Nitrogen Implantation, Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Knoop Hardness, Bowden-Leben Type Friction Testing Machine

1. はじめに

近年、イオン注入装置の大電流化が進み、基板表層に直接化合物を形成することが試みられている。その典型例としては、集積回路の高速化、高集積化、および三次元化を目的として、シリコン中に多量の酸素や窒素を注入し、 SiO_2 、 Si_3N_4 絶縁層を作成する試み^{1),2)}、金属イオン注入による高電気伝導性の埋め込みシリサイドを形成する試みなどがある^{3),4)}。また、金属へのイオン注入による表層の合金化（準安定合金、非晶質合金）あるいは、金属間化合物・セラミックス層の形成にも多くの期待が寄せられている。これらも、注入によるシリコン化合物の形成の場合と同様、その組成・濃度比に見合った量まで注入を行う必要がある。

このように、基板表層に直接化合物を形成することを

目的としたイオン注入では、超高濃度のイオン注入が必要とされる。これらの化合物の中でも、窒化ボロンや、遷移金属の窒化物に代表される各種の窒化物をイオン注入により形成することは、その優れた熱的・化学的安定性、高絶縁性、あるいは超電導特性などから大変興味深く、また、窒素イオンビームが、比較的取り扱い易いことからその研究例も多い。例えば、鉄鋼材料への窒素イオン注入による耐摩耗性の改善や⁵⁾、IC 用基板としての応用も期待できる高絶縁性、高熱伝導性の AlN の形成⁶⁾、 NbN 、 MoN などの超電導材料に関する研究^{7),8)} などは、これらの窒化物の持つ特性を利用したものである。また、現在ではこれらの化合物を、Ion Beam Mixing, Ion Beam Assisted Deposition, Ion Beam Enhanced Deposition と呼ばれるイオン注入と活性化反応蒸着や、クラスター・ビーム蒸着などの薄膜形成法とを組み合わせで作成する試みも行われている^{9)~11)}。このようなイオンビームを併用した薄膜形成技術には、いまだ解明すべき点が多く残されている。

ところで、クロムめっき皮膜は、高硬度で、耐摩耗性・耐食性に優れていることから各種機械部品に利用されている。しかし、激しい腐食環境下に置かれた場合、膜中のクラックの存在による耐食性の劣化や、はく離が生じるなどの問題も抱えている。

ここでは、イオン注入による金属表層のセラミックス

* 嶺新技術研究所（〒245 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町84）
Advanced Technology Inc. (84, Nasemachi, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245)

** 埼玉工業大学（〒369-02 埼玉県大里郡岡部町普濟寺1690）

Saitama Institute of Technology (1690, Fusaiji, Okabe-machi, Ohsato-gun, Saitama 369-02)

*** 理化学研究所（〒351-01 埼玉県和光市広沢2-1）
RIKEN [The Institute of Physical and Chemical Research] (2-1, Hirotsawa, Wako-shi, Saitama 351-01)

Table 1 Amount of impurities in the substrate of chromium plate (in ppm).

Al	Ca	Cu	Fe	In	Mg	Mo	Si	V
100	100	10	400	10	50	100	100	100

化, イオンビームを併用した薄膜形成などにおけるイオンビームの効果の解明, および, クロムめっき皮膜のイオンビームによる改質の可能性を探索するために, クロム板(純度99.9%)への高濃度窒素イオン注入を行い, 表層特性を評価した。オージェ電子分光分析法(AES)により注入層の組成を, X線回折法(XRD)によりその構造を評価した。また, 注入量の増加に伴う巨視的な表層特性の変化として, 硬度変化を微小硬度計を用いたヌーブ硬さで, 摩擦力変化をBowden-Leben型摩擦試験により測定し, 組成および構造変化との関係を検討した。

2. 実験

2.1 基板材料

基板材料は, 純度99.9%の多結晶クロム板(フルウチ化学特製)を用いた。表1に基板の成分を示す。注入前に, 10 mm×10 mm×1 mmに切断した基板を, 機械的粗研磨, および平均粒径1 μm のアルミナ懸濁液を用いたバフ研磨により, 鏡面に仕上げた。研磨後, アセトンおよびトリクロロエチレン中で超音波洗浄を施した。

2.2 イオン注入

イオン注入は, 理研TK-100イオン注入装置を用い, 窒素イオン(N^+)を, 注入エネルギー100 keV, 注入量 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/ cm^2 , イオンビーム電流約2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で行った。注入中の真空度は 2×10^{-4} Pa以下で, 注入中の試料温度は, ターゲットホルダーを水冷することにより室温に保った。

2.3 オージェ電子分光分析(AES)

窒素イオン注入した各試料の組成は, AES測定(日電アネルバ特製, オージェスコープAES-350)により調べた。測定室を, 5×10^{-7} Paまで真空排気した後, 高純度アルゴン(純度99.9995%)を, 4×10^{-8} Paまで導入し, イオン銃により3 keV, 1.4 μA の Ar^+ ビームで直径約3 mmの範囲の試料表面をスパッタ・エッチングしながら, 3 keV, 0.3 μA の一次電子を励起粒子として Ar^+ エッチング中の直径約3 μm 内のオージェスペクトルを測定することにより行った。構成元素の濃度は, 各深さにおけるピーク強度を感度係数により補正し, 測定された元素(クロム, 窒素, 炭素, 酸素)の総量を100%として規格化した。

2.4 X線回折(XRD)

薄膜用ゴニオメータを用いたX線回折法(理学電機特製, 精密X線回折装置Model D-9C)により, 各注入量での窒化物の同定を試みた。X線源は, 40 kV, 40 mA,

Fig. 1 Schematic diagram of Bowden-Leben type friction testing machine.

CuK α 線源を用いた。このX線を, 同一平面内を回転する試料の試料面から5度の角度(固定)で入射させ, 回折角 2θ を掃引することにより回折パターンを得た後, ASTMカードにより同定を行った。

2.5 硬度測定

各試料の表面硬度は, 表面侵入深さがピッカース圧子よりも浅く, 対角線の長いヌーブ圧子を用いた微小硬度計(松沢精機特製, 微小硬度計システムMHT-1型)により測定した。測定点は各試料6点以上とし, 加圧時間10秒, 荷重2 gfでつけた圧痕の対角線長さを測定することにより硬さを求めた。

2.6 摩擦係数測定

摩擦係数の測定は, Bowden-Leben型摩擦試験機を用いて測定した。図1に試験機の概略を示す。本測定においては, ピンに, 試料との接触面を直径5 mmの半球に仕上げたJIS-S 45Cを用いた。摩擦速度0.7 mm/sec, 測定荷重25 gfとし, 大気中・無潤滑剤下で行い, 一試料につき同一個所を5往復(10回)測定することにより各試料の摩擦係数変化と, 測定回数との関係を調べた。また, 測定した摩擦係数から摩擦係数を求めた。

3. 結果および考察

3.1 注入層の組成

注入層の組成は, 注入イオン分布によって決定され, それはLSS理論によって予測される¹²⁾。この理論によれば, 分布はある深さで最大濃度となり, この最大深さを中心にある広がりをもつガウス分布として与えられる。このLSS理論は, 衝突のみを考慮した飛程理論であり, イオン注入中に本質的に起こるスパッタリングによる削り取り効果を含んでいない。半導体への不純物添加のように注入量が, 10^{16} ions/ cm^2 以下と少ない場合には, この注入イオンによるスパッタリングは無視できた。しかしながら, 本研究における金属表層のセラミックス化のように, 注入イオン濃度として数10 at %も必要な場合, 注入量は 10^{18} ions/ cm^2 のけたにも及び, スパッタリングによる表面の削り取り効果の影響を無視することはできない。このため, 注入イオンの分布予測は, スパ

ッタリングを考慮した理論が用いられる^{13),14)}。

図2に、スパッタリングを考慮した理論から求めたクロム基板中の窒素の理論分布を示す。分布計算にあたっては、基板であるクロムの密度は注入により変化しないことを仮定している。また、スパッタ率は0.5 atoms/ionとした。金属材料への窒素イオンのような軽元素の注入の場合には、この程度のスパッタ率であることが知られている¹⁴⁾。図から明らかなように、本実験において最大注入量である 1×10^{18} ions/cm² 注入において、注入窒素の最大原子濃度は50%を超えることが予測できる。

図3に、AESにより測定した窒素注入試料の深さ方

Fig. 2 Calculated depth profiles of nitrogen implanted in chromium substrate by LSS theory.

Fig. 3 Depth profiles of C, N, O and Cr atoms in nitrogen implanted chromium plates measured by AES.

向濃度分布を示す。注入した窒素の分布は、 5×10^{17} ions/cm² までの注入において、形状は飛程理論によって予測される形状に近いガウス状の分布を示している。しかし、注入窒素の最大濃度は 1×10^{17} ions/cm² の注入で20%、 5×10^{17} ions/cm² の注入で約50%に達しており、それぞれ理論値の約10%、30数%よりもかなり多くなっている。これは、分布計算におけるクロム密度が変化しないという仮定に問題があることを示唆している。 1×10^{18} ions/cm² まで注入量を増加すると、ガウス状分布形状も崩れ、表面からある深さ（スパッタ時間約170分）まで均一な濃度が続く台形状の分布形状となっている。また、この層における各測定時のエネルギースペクトルに変化が見られなかったことも、この層が均一層となっていることを裏付けている。この時の均一層内の窒素濃度は約50 at%となっている。この台形状分布は、シリコンへの酸素注入、純鉄・アルミニウム・ニオブ・チタニウムへの窒素注入などでも認められている^{1),6),7),15)}。この分布形状および最大濃度については、注入層の構造とも密接に関係するため後述する。

窒素注入クロム層には、注入した窒素以外に酸素と炭素の存在が認められる。炭素は、注入量に依存せずほとんど同様の分布を示し、最表面にのみ存在していることから、注入後の汚染であることが推察される。酸素は、 1×10^{17} ions/cm² の注入量では、最表面に僅かに存在しているだけであるが、 5×10^{17} ions/cm² まで注入量を増加するとその量は増加し、しかも、表面から内部に入り込んでいる。

この酸素混入機構は、次のように考えられる。通常クロム表面は安定な自然酸化層で覆われている。この酸化層の酸素は、窒素注入により内部へ叩き込まれるか、あるいはスパッタリングにより分解する。分解して不安定な状態となった試料表面は、残留ガス中の酸素を吸着し再び安定な酸化物を形成する。このように窒素注入は常にこの酸化層を通して行われることになり、これはクロム酸化物/金属クロムのミキシングと等価である。すなわち、酸素が内部へ侵入する機構は、クロム酸化物/金属クロムのイオンビーム・ミキシングであると考えられる。この現象は、アルミニウムへの窒素注入においても観測されている⁶⁾。なお、 1×10^{18} ions/cm² の注入量でこの酸素量が減少することについては、表面層に窒化物層が形成されるに従い残留ガス中からの酸素の吸着量が減少し、このためスパッタリングによる酸素混入層の削り取り効果が、ミキシングにより侵入する量を上回ったためと考えられる。

3.2 注入層の構造

図4に、各注入試料のXRDパターンを示す。図には基板である未注入クロムのXRDパターンも示している。未注入クロムの回折パターンには、基板クロムからの α

Fig. 4 XRD patterns of unimplanted and nitrogen implanted chromium plates.

-Crの回折ピーク以外に表面自然酸化物からの回折ピークである Cr_2O_3 のピークが見られる。 1×10^{17} ions/ cm^2 の注入量で基板からのピークと共に $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ のピークが観測される。この時、 $\beta\text{-Cr}$ が存在していないことから、このプロセスは $\alpha\text{-Cr} \rightarrow \beta\text{-Cr} \rightarrow \beta\text{-Cr}_2\text{N}$ というプロセスではなく $\alpha\text{-Cr}$ から直接 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ へ変化したことが推察できる。 5×10^{17} ions/ cm^2 の注入ではこの $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ とCrNが混在した状態に変化している。 1×10^{18} ions/ cm^2 まで注入量を増加すると、注入層の窒化物はCrNのみとなっていることが分かる。この結果は、AESによる深さ方向濃度分布の測定において得られた、最大注入量時の均一層の窒素濃度が約50 at %であったことと一致している。

クロム基板へ基板原子と反応性に富む窒素イオンを注入し、AES, XRDにより注入層の深さ方向濃度分布、および構造解析を行った結果、注入により表層にストイキオメトリーな組成の均一な窒化クロム層が形成できることが分かった。

この窒化クロム層の形成過程は次のように考えられる。注入により導入されたストレスは、注入初期の段階からクロムと窒素が化合物を形成することにより緩和されて行く。このストレス緩和プロセスは相転移を伴い、注入層の原子はストレスの低い方向へ移動し安定化しようとする。この時の移動は、注入イオンだけでなく基板原子にもおよぶことが考えられ、その方向としては、注入により生じたダメージの存在する試料表面側が多いと思われる。この構造変化(原子移動)のために、比較的注入量の低い段階で注入イオンのクロムに対する濃度は理論予測よりも高濃度になる。さらに注入量を増加すると最

大濃度位置における注入イオンと基板原子の比は、理論予測よりも早い段階(低注入量)でストイキオメトリーな濃度比まで届く。この比に届いた後は、このストイキオメトリーな関係を保つように原子移動が起こる。このようにして、表面から注入深さまで均一な窒化クロム層が形成される。

この考察に従えば、ストイキオメトリーな基板へのイオン注入(例えば、CrNやAlN基板への窒素イオン注入)では、この(ストイキオメトリーな)原子濃度比を大きく超えた材料とはならず、相転移、結晶化、再結晶化などの構造変化のみを起こさせ、その組成を変化させずに表層特性だけを変化させ得る可能性があることを示唆している。

3.3 硬度変化

図5に、ヌープ圧子を用いた微小硬度計により測定した硬度の注入量依存性を示す。図には、基板である未注入クロムの硬度も示している。測定荷重は2 gfとした。この荷重では、圧子先端は注入層を突き抜けてはいない。ダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、試料面に残った永久くぼみから硬さを得る測定では、圧子先端侵入深さの10数倍深いところまでの影響を受けることが知られている。このため、本研究のように注入層が非常に浅い場合には、改質層のみの硬さの測定は困難である。つまり、本実験での硬さは、それぞれの表面硬度の相対的な硬さの度合いを定性的に表わしたものであり、実際の注入層の硬さは、これらの値よりもかなり高いことが予想できる。

ともかく、図から、注入量の増加に伴い表面硬さが上昇し、 1×10^{18} ions/ cm^2 の注入量でこの硬さ上昇が飽和傾向にあることが分かる。この結果と、AES, XRDの測定結果とを合わせて考えると、硬さの上昇が窒化クロ

Fig. 5 The Knoop hardness for nitrogen implanted chromium plates as a function of dose. The applied load was 2 gf.

ムの形成に起因し、表面から注入深さまで均一に形成された窒化物層の硬度がかなり高いことが分かる。

3.4 摩擦係数変化

図6に、Bowden-Leben型摩擦試験により測定した、各試料の摩擦係数と摩擦回数の関係を示す。未注入および注入試料における摩擦係数は、0.09~0.27の間を推移している。この値は、金属-金属接触時（摩擦係数：0.5~0.7）^{5),16)}に比べはるかに小さい。これは、本摩擦試験がクロム表面に存在する自然酸化物層とピンの摩擦となっているためと考えられる。各試料とも、摩擦回数の増加に伴い摩擦係数が上昇している。摩擦回数の増加に伴いこの表面の自然酸化物層が削り取られ、金属クロムあるいは窒化クロムとピンの摩擦に近づいたためと考えられる。

また、未注入試料および 1×10^{17} ions/cm² 注入試料において、各摩擦回数毎の摩擦係数を比較すると、注入試料の摩擦係数が常に高いことが分かる。 5×10^{17} ions/cm² 注入試料では、ほとんど同じかあるいは注入試料の値が高くなっている。一方、 1×10^{18} ions/cm² まで注入量を増加した試料は、未注入試料と比較し、その摩擦係数は常に低く、しかも摩擦回数1回目を除き、摩擦回数の増加に依らずほぼ一定である。これらの結果とAES、XRD分析の結果とを合わせて考えると、注入試料の摩擦は、窒化クロムの形成およびその分布形状、あるいはカスケード・ミキシングにより形成された準安定酸素混入層に由来することが推察できる。

以上の結果は、高濃度の窒素イオン注入により形成された窒化クロム層が、高硬度で、摩擦係数の低減に有効であり、しかも摩擦回数の増加に対しその摩擦係数が安定であることから、耐摩耗性にも有効であることを示している。

4. ま と め

イオン注入による金属表層のセラミックス化や、クロ

Fig. 6 Relationship between the friction coefficient and sliding number as a function of N⁺ dose.

ムめっき皮膜のイオンビームによる改質の可能性を探る目的で、クロム板（純度99.9%）への高濃度窒素イオン注入を行った。注入層の組成をオージェ電子分光分析法（AES）により、構造をX線回折法（XRD）により測定した。また、注入量の増加に伴う表層特性の変化として、硬度変化を微小硬度計を用いたヌーブ硬さで、摩擦力変化をBowden-Leben型摩擦試験により評価した。得られた結果を以下にまとめる。

（１）超高濃度の窒素イオン注入により、表面から注入深さまでストイキメトリな組成の、均一な窒化クロムが形成された。

（２）形成された窒化クロム層は、高硬度で、摩擦係数の低減に有効であることを示した。

以上の結果より、クロム板への高濃度窒素イオン注入は耐摩耗性改善に有効であると考えられる。

最後に、本研究を進めるにあたり、試料作成ならびに種々の測定においてご協力頂きました埼玉工業大学電子工学科松沢直治君に感謝の意を表します。

(1988-4-30 受理)

文 献

- 1) R.F. Pinizzotto ; *Nucl. Instr. and Methods*, **B 7/8**, 261 (1985)
- 2) P.L.F. Hemment, R.F. Peart, M.F. Yao, K.G. Stephens, R.P. Arrowssminth, R.J. Chater and J.A. Kilner ; *Nucl. Instr. and Methods*, **B 6**, 292 (1985)
- 3) A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno and J.M. Gibson ; *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 90 (1987)
- 4) F. Namavar, R.H. Sanchez, J.I. Budnick, A.H. Fasihuddin and H.C. Hayden ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, p.74 (1986)
- 5) M. Iwaki, T. Fujihana and K. Okitaka ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 211 (1985)
- 6) S. Ohira and M. Iwaki ; *Nucl. Instr. and Methods*, **B 19/20**, 162 (1987)
- 7) S. Tanda, K. Sakazume, S. Sano, H. Ohta and M. Iwaki ; *Proc. 9th Symp. on ISIAT '85*, p. 495 (1985)
- 8) 斎藤一男, 浅田雄司 ; 第2回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, p.59 (1986)
- 9) M. Satou, S. Fukui and F. Fujimoto ; *Proc. 5th Symp. on ISIAT '81*, p. 349 (1981)
- 10) T. Fujihana, K. Kobayashi, S. Namba, Y. Dai and M. Iwaki ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, p. 126 (1988)
- 11) H. Takaoka, K. Fujime, J. Ishikawa and T. Takagi ; *Proc. 11th Symp. on ISIAT '87*, p. 351 (1987)
- 12) J. Lindhard, M. Scharff and H.F. Schiott ; *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, **33**, 14, 1 (1963)
- 13) G.W. Reynolds, A.R. Knudson and C.R. Gosset ; *Nucl. Instr. and Methods*, **182/183**, 179 (1981)
- 14) 岡部芳雄 ; *IO NICS*, **90**, 3 (1983)
- 15) 藤花隆宣, 松沢直治, 岡部芳雄, 岩木正哉 ; 第3回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, p.45 (1987)
- 16) 岩木正哉, 河野彰夫, 曾田範宗 ; *潤滑*, **24**, 6, 353 (1979)