研究・技術ノート

Ti への酸素イオン注入によるルチル TiO_2 形成 およびその注入温度依存性

岡部 芳雄*, 岩木 正哉**, 高橋 勝緒**

Effect of Target Temperature on Formation of Rutile TiO_2 in Ti by O_2^+ -Implantation

Yoshio OKABE*, Masaya IWAKI** and Katsuo TAKAHASHI**

O_2^+ implantation in Ti was carried out to doses of $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ ions/cm² at 150 keV. The effect of target temperature on the formation of titanium oxide induced by ion implantation was investigated by means of X-ray diffractometry (XRD). In the case of room temperature implantation, XRD patterns show that TiO was formed at doses of $4 \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm² and polycrystalline rutile TiO_2 was formed at doses over 1×10^{18} ions/cm². In the case of low temperature (-50°C) implantation, only TiO (220) formation was observed even at doses above 1×10^{18} ions/cm². The difference in the formation of titanium oxide on targets at room temperature and at -50°C , and the mechanism of the oxide formation were discussed.

Key Words : Ion Implantation, Ion Beam Modification, Metal, Titanium Oxide

1. 緒 言

種々元素を任意に添加できるイオン注入法を応用し、母材中に化合物形成を試みている。 O^+ , N^+ や C^+ 注入は、それぞれ、母材の酸化物、窒化物や炭化物の形成に利用され¹⁾、また、二重イオン注入を利用することにより、母材中に任意の化合物を形成することができる²⁾。母材料中に、例えば炭素が添加された場合、その材料表面は非晶質化する³⁾。このようにイオン注入による化合物形成等の組成制御に伴い構造が変化する。イオン注入により誘起される構造は、最近になり徐々に調べられているが^{4), 5)}、まだ不明の点が多い。

本実験では、同一組成で異種の構造を有する TiO_2 に着目し、イオン注入による構造制御の観点から実験を行った。 O_2^+ を Ti 基板中にイオンエネルギー 150keV、注入量 $2 \sim 20 \times 10^{17}$ ions/cm² でイオン注入し、チタン酸化物の形成過程を X 線回折法により検討した。また注入中の試料温度を室温および -50°C に制御し、その形成過程を調べた。

2. 実 験

母材試料として市販の純度 99.9% の多結晶チタン板を用いた。この母材試料には、試料購入時の成分表によると、Mg 0.03%, Fe 0.024%, Si 0.022%, Mn 0.01% の不純物が含まれている。母材試料表面は機械的荒研磨の後、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いて鏡面に仕上げた。

イオン注入装置として RIKEN 200kV Low Current Implanter を用いて、イオンビーム電流密度 $1 \sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、イオンエネルギー 150keV、注入量 $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ ions/cm² で $^{32}\text{O}_2^+$ を Ti 基板中にイオン注入した。注入中の真空度は 2×10^{-6} Torr 以下とした。また、注入中の試料温度は室温と液体窒素を利用して $-50 \sim -60^\circ\text{C}$ に設定した温度で行った。室温注入では特に水冷等の温度制御は行っていないが、注入中の試料温度は、イオンビーム電力により最大 50°C まで上昇していた。注入中の温度はターゲットホルダーに接触させたアルメル-クロメル熱電対を用い、零度補正をし測定した。

イオン注入により形成されるチタン酸化物の構造解析は、薄膜用 X 線回折装置から得られた回折パターンから行った。X 線源は 40kV, 40mA, Cu-K α 線であり、試料への X 線の入射角は 5° に固定した。測定試料を回転試料ホルダーに取り付け、回折パターンは、回折角 (2θ) を $80^\circ \sim 20^\circ$ で掃引することにより得た。回折ピークの構

* 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, Oosato-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] (Hirose 2-1, Wako-shi, Saitama 351-01)

Fig. 1 XRD patterns of O_2^+ -implanted Ti at room temperature.

- (a) unimplanted
- (b) 4×10^{17} ions/cm²
- (c) 1×10^{18} ions/cm²
- (d) 2×10^{18} ions/cm²

造同定は A.S.T.M. カードや J.C.P.D.S. カードにより行った。

3. 実験結果および検討

図 1 に室温注入した Ti の X 線回折 (XRD) パターンの注入量依存性を示す。各試料の注入量は未注入, 4×10^{17} , 1×10^{18} , 2×10^{18} ions/cm² である。未注入試料の回折パターンにおいて、ほぼすべてのピークは Ti による回折パターンであると同定される。しかし、 59.3° の回折角 (2θ) 近傍に認められるピークは不純物によるものと思われ、試料により認められない場合もあった。注入量 2×10^{17} ions/cm² の試料の回折パターンでは、明瞭なピークとしては認められないが、 Ti_2O の微結晶の形成が認められた。注入量 4×10^{17} ions/cm² では、 $2\theta = 52^\circ$ 近傍に小さい強度のピークが認められ、これは注入量が 2×10^{17} ions/cm² の場合と同様に Ti_2O に基づくピークと思われる。このピークは注入量 6×10^{17} ions/cm² では、ほとんど消滅した。また、この他に、注入量 4×10^{17} ions/cm² では、 $2\theta = 43.1^\circ$ 近傍に明瞭なピークとして単斜晶 TiO (220) が同定され、注入量が 6×10^{17} ions/cm² になるとこのピークはさらにシャープになっていた。

注入量が 1×10^{18} や 2×10^{18} ions/cm² になると、回折角 43.1° に認められる TiO (220) 層はほぼ消滅し、回折角が 27.5° , 36.1° , 54.4° および 69.1° にルチル構造 TiO_2 層が形成されていることが確認される。注入量が $4 \times 10^{17} \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm² のときには TiO 層は特定の

Fig. 2 Concentration-depth profile of oxygen in Ti implanted at room temperature by means of X-ray photoelectron spectroscopy.

Dose : 2×10^{18} ions/cm²

面方位が観測されていたのに対し、 TiO_2 層ではいくつかの結晶面が観測され、多結晶性ルチル構造であることを示している。

図 2 に X 線光電子分光法 (XPS) により得られた、注入量 2×10^{18} ions/cm² における注入 Ti 表層の酸素の濃度-深さ分布を示す。図より、酸素は表面からある深さまでほぼ一定の濃度を示していることが分かる。注入量 1×10^{18} ions/cm² においてもこれと同様の結果を得た。また、注入量が $4 \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm² では、酸素の分布は比較的ガウス分布に近いことも認められた。これより、図 1 において観測されたルチル構造は、酸素濃度がほぼ一定になったときに認められることが分かる。

これに対し、図 3 に注入中のターゲット温度 $-60 \sim$

Fig. 3 XRD patterns of O_2^+ -implanted Ti at -50°C

- (a) unimplanted
- (b) 4×10^{17} ions/cm²
- (c) 1×10^{18} ions/cm²
- (d) 2×10^{18} ions/cm²

−50℃に制御し、酸素イオン注入を行ったTiのXRD回折パターンを示す。注入量は 4×10^{17} , 1×10^{18} そして 2×10^{18} ions/cm²である。注入量が 4×10^{17} ions/cm²のとき、回折角43.1°に明瞭な単斜晶TiO(220)のピークが観測される。これは室温注入においても同じ注入量で観測されている現象と同じである。注入量がさらに増大し、 1×10^{18} や 2×10^{18} ions/cm²においても、 4×10^{17} ions/cm²のときより若干ピーク強度は減少しているが、回折角43.1°近傍の単斜晶のピークは消滅せずに残っている。また、注入量 1×10^{18} ions/cm²以上の室温注入の場合において観測されたルチル構造のTiO₂によるピークは、この低温注入においては観測されていないことが分かる。

以上の結果から、室温注入においては、多結晶の六方晶チタンから単斜晶TiO(220)を経て、多結晶の正方晶ルチルTiO₂が形成する。−50℃の低温注入においては、六方晶チタンから単斜晶TiO(220)が形成するのみであり、TiO₂層は形成されなかった。これより、多結晶ルチルTiO₂が酸素イオン注入によりチタン中に成長するときには、室温近傍では構造変化があり、低温注入ではその構造変化が起こらないことが分かる。酸素イオン注入に伴うチタン母材中に発生する物理現象として、酸素濃度の増大、照射損傷の発生と構造変化などが考えられる。現在それぞれの試料における表層組成は検討中であるが、低温注入の結果から、単に酸素濃度がイオン注入により著しく高められても、それが直接的に構造変化に結びつかないことを意味している。

イオン注入による酸化物形成過程と熱酸化過程とを比較するため、電気炉を用いてチタン板を熱処理した。酸化過程によりルチルを形成させる場合、酸化時間60min、酸素流量1l/minにおいて、熱処理温度500℃以上が必要であった。また、400℃以下では酸化しなかった。これより、室温イオン注入によるルチル形成は、熱

酸化過程での温度500℃にはほぼ対応する。したがって、注入過程においては熱に替わるエネルギーによる構造変化が引き起こされている現象であることが分かる。酸素注入量が 1×10^{18} ions/cm²であることは、本注入条件(平均投射飛程120nm, 標準偏差46nm)において、チタンの原子密度(5.7×10^{22} atoms/cm³)に対して酸素の最大濃度はほぼ一対一の高濃度に達していることが予測できる。この高濃度状態により、表層中にストレスが発生し、ストレス緩和と同時に原子移動が生じ、構造が変化するものと思われる。

4. ま と め

チタンに³²O₂⁺を、エネルギー150keV、注入量 $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ ions/cm²で、注入中の温度を室温および−50℃でイオン注入した。その試料をX線回折法により、生成されるチタン酸化物の構造解析を行った。

(1) 室温注入では、注入量 $4 \times 10^{17} \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm²のとき、TiO(220)が成長し、注入量 1×10^{18} ions/cm²以上になるとルチルTiO₂の成長が認められた。(2) 低温注入では、注入量 1×10^{18} ions/cm²以上においても、ルチルTiO₂への構造変化は認められなかった。

(1988-5-18 受理)

文 献

- 1) M. Iwaki, T. Fujihana and K. Okitaka ; *Materials Sci. Engin.* **69**, 211 (1985)
- 2) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, S. Namba and K. Yoshida ; *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 7/8**, 184 (1985)
- 3) J.A. Knapp, D.M. Follstaedt and B.L. Doyle ; *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 7/8**, 38 (1985)
- 4) 斎藤一男；イオン注入表層改質技術，p.78（吉田清太，難波 進，岩木正哉監修）（サイエンスフォーラム，1987）
- 5) 鈴木正昭，矢部勝昌；イオン注入表層改質技術，p.88（サイエンスフォーラム，1988）