イオン注入法の基礎

斎藤 一 男*

Fundamentals of Ion Implantation

Kazuo SAITO*

イオン注入法の原理と基礎的特徴を述べた後、イオン注入法による表面改質の実例として、耐摩耗性、耐食性、耐酸化性の改善への利用について述べる。

1. はじめに

イオン注入法は、元素をイオン化した後、加速し固体表面に衝突させ物質内部に注入する物理的な方法である。現在、この方法は、シリコンなどの半導体に微量の不純物をドーピングする方法としてICやLSIなどのデバイス素子の製造プロセスのなかで不可欠の技術となっている¹⁾。すなわち、シリコンに0.000001原子%というような微量の元素を、特定の深さに制御よく添加することは、従来の熱拡散法ではとても不可能とされていたが、イオン注入法の応用は見事にその限界を突破し、次々と半導体技術分野に飛躍的な発展をもたらしている。

最近では、イオン注入装置の開発が進むとともに、イオン注入法を金属²⁾、セラミックス³⁾などに応用することによって画期的な表面、薄膜特性をもつ新材料を創製しようとする研究開発が、世間各国で活発化し、まさに国際的な競争が繰りひろげられようとしている。

本稿では、イオン注入法の基礎と題して、イオン注入法により、材料表面、あるいは薄膜の構造や組成をどのように制御できるか、またそれによって材料表面、あるいは薄膜の特性をどのように改変することができるかについて述べる。イオン注入法への入門書という立場から、基礎的なことから出発して、後半に典型的な応用例について触れる。

2. イオン注入法の原理と基礎

2.1 イオン注入装置

イオン注入装置は、もともと高エネルギー粒子を原子核に衝突させるために原子核物理研究用として設計された粒子加速器と同位体分離器が原型である。現在、半導体用に使用されているイオン注入装置は、次第に改造されコンパクトな形になっている。図1にはイオン注入装置の概略を示す。この装置の構成は、イオン発生部、質量分離部、加速部、ビーム走査部、注入試料室および排気系からなっている。

イオン発生部は、注入すべき元素をイオン化するイオン源と呼ばれる部分である。金属材料などのように多量のイオンを注入する場合によっては、安定で長寿命のイオン源がとくに要求される。イオン化の方式は、加熱したフィラメントから発生する熱電子を気体原子に当てて電離させる電子衝撃法や高周波磁場の中で気体原子を電離させる高周波放電法がよく用いられている。イオン化すべき物質が N_2 や O_2 のようにガスの場合には、そのままイオン化室内に導入すればよいが、固体

* 科学技術庁金属材料技術研究所 構造制御研究部
第三研究室室長 工博
(〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12,

☎03-719-2271)

National Research Institute for Metals
(3-12, Nakameguro 2-chome, Meguro-ku,
Tokyo 153)

図1 イオン注入装置の概略図

物質の場合は加熱して気化させる。CrやTiのように気化しにくいものは、塩化物などの化合物の形で供給し、比較的低い温度で気化させるような工夫が必要である。このようにすれば、周期律表にのっているすべての元素をイオン化することができ、加速することによって原理的にどんな物質にも注入できることが大きな特徴である。

イオン源で発生したイオンは、引き出し電圧によりイオンビームとして取り出される。このイオンビームの中には、通常いくつかの不純物イオンがまじっているが、質量分離器（マグネット）の作用により、特定の質量をもつイオンだけを通過させることができる。

たとえば、 Ti^{+} イオンの注入の際に、室温で液体である $TiCl_4$ の塩化物を使用するが、その場合に生成されるイオンビームの中には、 Ti^{+} のほかには Cl^{+} 、 Cl_2^{+} 、 $TiCl^{+}$ 、さらに不純物として、 O_2^{+} 、 N_2^{+} などが混り込んでくる。このような不要イオンを質量分離器により分離して純粋な Ti^{+} だけを取り出すわけである。

イオンビームの質量分離により、注入イオンの純度はきわめて良いことになるが、たとえば、 N_2^{+} と Si^{+} のように同質量28を持つイオン種の分離は、原理的に不可能なのでこの点は留意しておかなければならない。

質量分離されたイオンビームは、一定のエネルギーに加速される。その後、ビーム走査部で三角波静電界などを与えて掃引したり、機械的に試料を駆動させたりして試料に当たるイオンビームの均一性を良くする工夫がされている。こうして実際に試料に注入されるイオンの数は、試料と接地間に電流検出計を置き、イオンビーム電流を読み取り、換算することによって求める。

イオン注入法では、注入量を表わす単位として単位面積当たりに入った注入イオン数（個/ cm^2 ）をよく用いる。一応の目安として、 1×10^{16} 個/ cm^2 の注入量は、1原子%程度の注入に対応し、 1×10^{17} 個/ cm^2 では数10原子%の注入に対応すると考えると便利である。

2. 2 注入イオンと試料表面との衝突

試料表面に到達したイオンはその運動エネルギーの大きさによって固体表面での振舞いが異なってくる。イオンの運動エネルギーが、 $0.1 \sim 1 eV$ と非常に小さい場合には、イオン粒子は試料表面に雪が降るように静かに積るだけである。数 $eV \sim$ 数 $100 eV$ 程度の運動エネルギーになると、イオン粒子は試料表面の原子に少し強く当たり、試料原子との結合が起り、密着性が生じてくる。これはスパッタ法における積層原子と基板原子とのようすに対応する。さらに、数 keV 程度にまでイオ

図2 イオン注入の際に起こる衝突過程

- (1) スパッタリング, (2) 直接弾性衝突,
(3) カスケード衝突, (4) 熱スパイク (太線で示すイオン・パスの近傍で起こる瞬間的原子振動), (5) イオン注入

ンのエネルギーを増加させて、表面被覆膜を形成しようとするのがイオンプレATINGである。この場合にも、イオンは試料表面原子をはじき飛ばすことはあっても表面から深くもぐり込むほどのエネルギーは持っていない。

一方、イオン注入装置により加速されるイオンの運動エネルギーは、通常10keVから数100keVの範囲であり、イオンはスパッタ効果により表面原子をはじき飛ばすよりむしろ試料内に深くつきささる。このように、試料表面から元素をある深さにもぐり込ませるのがイオン注入法の特徴である。

比較的大きなエネルギーを持つイオンは、固体表面に衝突し、内部に侵入していく際にいくつかの衝突過程をとる。図2にそのようすを示すが、おもな過程は、(1)スパッタリング、(2)直接衝突、(3)カスケード衝突、(4)熱スパイクなどがある。とくに(2)と(3)の衝突過程は試料結晶内に多くの点欠陥を導入し、いわゆる照射損傷をもたらすため、材料の物性、特性に重大な影響を与えることが多い。

2. 3 イオン注入の侵入深さ

試料表面に入射したイオンは、図2に示すように試料原子と次々と衝突し、エネルギーを失いながら進み、やがてある深さで静止する。このエネルギー損失の機構には、原子核との弾性衝突と電子との非弾性衝突によるものと2つの過程がある。

図3 アルミニウムに注入した種々のイオンの平均侵入深さとエネルギーの関係

Lindhard, ScharffとSchjott⁴⁾は、この2つのエネルギー損失過程を考慮し、原子核との弾性衝突の際の原子間ポテンシャルに、Thomas-Fermiポテンシャルを用いて注入イオンの平均侵入深さ $\bar{R}_p$ や標準偏差 $\Delta \bar{R}_p$ などを計算した。そこでこれらの方法はLSS理論と呼ばれ、注入イオンの深さや分布のひろがりを知る上で有益な手掛かりとなっている。

図3は、アルミニウムに種々のイオンを注入した場合、注入イオンの平均侵入深さ $\bar{R}_p$ をLSS理論により計算した結果である。図から分かるように、侵入深さは注入エネルギーとともに増大し、エネルギーを一定とすればイオンの質量が軽いほど深く入り込むことを示している。こうして、注入イオンの深さ分布は、平均侵入深さ $\bar{R}_p$ を中心として図4に示されるようなガウス分布をとると考えられる。

すなわち、試料表面から深さを x とすれば、注入イオンの濃度 $C(x)$ は次式で示される。

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

図4 注入イオンのガウス分布

図5 Ti^+ イオン注入した銅表面層のチタン濃度—深さ分布, LSS理論曲線 ($S=0$ の実線) とスパッタ効果を考慮した補正曲線 (点線) ○印は AES 測定によりえられた実験値を示す

写真1 Ti イオン注入した銅表面の光学顕微鏡写真 (中央円部が注入領域)

微鏡写真の一例である⁵⁾。中央部の6mmの直径の円形部分が Ti^+ 注入領域であり、 10^{16} 個/ cm^2 までの注入量では顕著な変化はみられなかったが、 10^{17} 個/ cm^2 になると Ti^+ 注入領域は銅のもつ赤かっ色からチタンの灰白色に近い色に変化した。

図5には、LSS理論により求めた濃度分布曲線を実線で示す。40keVの Ti^+ イオンの $\bar{R}_p$, $\Delta \bar{R}_p$ はそれぞれ15nm, 7nmとなる。この計算結果では、試料最表面 ($x=0$) でのTi濃度は高々数%であり、銅の色が変わるほどのTi濃度は存在しないはずである。これは前節2.2で述べた表面原子層のスパッタ効果を考慮していなかったためである。実際には、このスパッタ効果を含めて注入イオン濃度分布は、

$$C(x) = (N / \sqrt{2\pi} \Delta \bar{R}_p) \int_0^L (1 - L) \exp \{ - (x - \bar{R}_p - l)^2 / 2 \Delta \bar{R}_p^2 \} dl \quad (2)$$

となる。

ここでLはスパッタにより削られる試料深さであり、イオン1個当たりの平均スパッタ原子数S (個/イオン) によって決まる。図6には、種々

ここで、Nは単位面積当たりの注入イオン数である。 $\bar{R}_p$, $\Delta \bar{R}_p$ は先のLSS理論で求めた平均侵入深さとその分散である。実際に結晶中にイオン注入したときのイオン濃度の深さ分布は、実験的にオージェ電子分光法 (AES) や二次イオン質量分析法 (SIMS) などによって測定され、理論的な分布と比較される。

写真1は、加速電圧40keVで Ti^+ イオンを 1×10^{17} 個/ cm^2 だけ注入した銅薄膜の表面の光学顕

のSについて(2)式より求めた濃度分布曲線を示してある。実際に、AES法やSIMS法による組成分析の結果、実験的にえられる濃度分布は、スパッタ効率として妥当な値 $S = 2 \sim 3$ とした場合の濃度分布曲線によく一致している。このように、表面原子のスパッタ現象が起こると、注入イオンの深さ分布は、スパッタ効率Sの増加とともに濃度ピーク位置は表面側にシフトし、その高さは次第に減少する。

このほか、注入イオンが理想的ガウス分布からずれるいくつかの機構が考えられる。たとえば、イオン注入の際に導入される点欠陥が誘起あるいは促進する、いわゆる照射誘起拡散¹⁾、イオン注入中の試料温度上昇による熱拡散、またイオンが結晶の特定方向の空き間を通り抜けるチャネリング現象¹⁾などが挙げられる。

2. 4 注入イオンの占める格子位置

さて、試料結晶内に注入されるイオンは、一体結晶格子の中のどこに落着くのであろうか。試料原子をはじき出して自分がかわりにその格子点位置を占めるのか、あるいは閉め出しをくって隙間をさがして格子間位置にもぐり込むのであろうか。

半導体への不純物注入では、不純物イオンがどの程度格子点位置を占めているかが電気的活性度の尺度となっているので工学的にも重要な問題となる。

また、物性研究では、希薄合金中の不純物原子の微視的振舞いを調べるために、特定のイオンや同位元素を注入した試料を使うが、この場合にも注入イオンが占める格子位置を決定することがきわめて重要となる。このような注入イオンの位置を知るためには、ラザフォード後方散乱法(RBS)の実験でチャネリング方向のシグナルを観測する方法がもっとも直接的で有効によく使われる。

一般に、合金の平衡濃度は、熱平衡状態図によって与えられる。添加元素の固溶度を決める要因は、複雑多様であるが、もっとも単純な経験的な法則としてヒューム-ロザリー則⁶⁾がよく知られている。これは、結晶構造が同じならば、原子サイズの差が小さく、電気陰性度の差が小さい金属同志はよく固溶するという法則である。図6は鉄中に1原子%以下の低濃度の各種イオンを注入した場合に、注入イオンの占める位置が格子点位置か否

図6 鉄(体心立方格子)に注入した元素の格子位置
●置換型, ○非置換型

かに、注入イオンの占める位置が格子点位置か否かを示したものである⁷⁾。このように、縦軸に電気陰性度、横軸に原子半径をとって整理したものは、Darken-Gurry⁸⁾プロットと呼ばれる。図中の鉄の位置(+印)を中心とする円(原子半径、電気陰性度の差が、それぞれ $\sim 15\%$ 、 ~ 0.4 以内)が前述したヒューム-ロザリー則の範囲を示す固溶ゾーンである。図からわかるように、イオン注入した場合には、このヒューム-ロザリー・ゾーンが広がり、鎖線で囲んだ方形ゾーンに拡張される。鉄よりも30%以上原子半径が大きいBi, Pb, Sb, Tlが格子点位置に優先的に入り込んでゐることを示している。

さらに、銅やニッケルに各種イオンを注入した場合にも、Darken-Gurryプロットすると、鉄の場合と同様にヒューム-ロザリー・ゾーンの拡張が起こっている⁷⁾。これらの結果から、イオン注入では経験則として固溶ゾーンは、原子半径の差が $-15 \sim +40\%$ 以内、電気陰性度の差が ± 0.7 以内の方形ゾーンに拡張されることが明らかになった。

また、アルミニウムへのイオン注入の場合、Darken-Gurryプロットすると、図7のようにヒューム-ロザリー則がよく成立している⁷⁾。鉄、銅およびニッケルにおけるヒューム-ロザリー則の拡張は、イオン注入による非平衡な空孔クラス

図7 アルミニウム(面心立方格子)に注入した元素の格子位置
●置換型, ○非置換型

図8 ベリリウム(稠密六方格子)に注入した元素の格子位置
●置換型, ▲正四面体格子間位置, ■正八面体格子間位置(白ぬき印は理論的予測)

ターの形成やイオンと試料原子との交換衝突の結果として与えられると推測された。アルミニウムの場合に熱平衡的な合金がよく成立する理由は、点欠陥が室温でも非常に動きやすく、原子空孔と

注入イオンの再結合の確率が小さいことと交換衝突の頻度が小さいためと考えられる。

一方、軽いベリリウムに各種イオンを注入してえられる Darken-Gurry プロットでは、格子点位置と格子間位置を占めるイオン種の分離は、必ずしも明瞭なゾーンで表わされなかった。そこで Kaufman ら⁹⁾は、合金の生成熱に関連する2つのパラメーター、構成原子の仕事関数 ϕ^* と異種原子境界面での電子密度 n_{ws} を採用して、図8の結果をえた。注入イオンの占有位置が、格子点位置であるもの、格子間位置についても正四面体位置と正八面体位置であるものとの分離がはっきりした境界線で表わされていることが注目される。これは Miedema ら¹⁰⁾の熱力学的モデルを基礎としているので、Miedema プロットと呼ばれている。

以上述べたように、イオン注入では、固溶度やその他の熱力学的法則が、その限界を越えたり、あるいは成立しなくなったりすることがある。これはイオン注入法が、本来、照射損傷をともなった非平衡プロセスであるためであり、たとえば、熱平衡ではほとんど溶け合わない2元系でも準安定固溶体を形成することができる。

実際に、銅に溶けない高融点金属、Mo、Ta、W、Ru や、アルミニウムに溶けないPb がイオン注入法により合金化する。このようにイオン

表1 イオン注入によりアモルファス化する合金系

注入イオン	ターゲット	アモルファス化
P ⁺ , As ⁺	Al	(YES)
B ⁺ , P ⁺	Ni, Co, Fe	YES
Dy ⁺	Ni, Fe	YES
Ta ⁺	Fe	YES
P ⁺	316 Stainless	YES
Ta ⁺ , W ⁺	Cu	YES
Au ⁺	Pt	YES
Cu ⁺	Al	NO
Ni ⁺ , Pb ⁺ , Kr ⁺	Ni	NO
Fe ⁺	Fe	NO
Ag ⁺ , Au ⁺	Cu	NO
Ga ⁺	V	NO

表2 イオン注入法の長所と短所

長 所	短 所
<ul style="list-style-type: none"> ◦原理的に任意の物質に任意の元素を注入できる ◦イオンは質量分離されるので注入元素の純度が高い ◦エネルギーを変えることによって注入元素の深さや分布の形を制御できる ◦低温プロセス ◦注入による寸法変化が微小 ◦高精度の制御性と再現性 	<ul style="list-style-type: none"> ◦注入装置が高価で、現在ではコスト高 ◦注入深さが浅い* ◦イオンビームの直進性* ◦格子欠陥の形成* ◦真空中での操作が必要

注入法は、表面層あるいは薄膜中に通常の合金法では作ることのできない合金層を形成し、適当な後処理を加えてその注入層に特殊な構造や組成をもつ析出物や金属間化合物を合成する可能性をもっている。

また、合金系によっては、比較的大量のイオン注入を行うと表面層を非晶質（アモルファス）にすることもできる。表1には、いくつかの典型的な例を示した¹¹⁾。表から、固溶度が小さい元素の注入によりアモルファス化が起こりやすく、自己イオンや不活性ガスイオンではアモルファスにならない傾向がわかる。このようにイオン注入によるアモルファス化の現象は、注入イオンと試料の組み合わせに依存し、2. 2に述べたカスケード衝突による多量の点欠陥の発生と熱スパイクによる急冷効果が引き起こす協力作用であり、基礎的にも興味深い現象である。

2. 5・イオン注入法の長所と短所

ここまで、その原理と基礎を順に述べてきたが、イオン注入法は、従来の熱拡散法とはまったく異なる非平衡の低温プロセスである。したがって、この方法は、表面改質や新材料の研究開発の手段としてきわめてユニークな技術といえることができる。

しかし、イオン注入法を金属材料などに応用しようとする場合には、その長所や限界を十分把握した上で利用すべきである。表2には、イオン注

入法の主な特徴をまとめて示した。なお、短所として挙げた*印の特徴は、半導体では大きな利点であり、利用の仕方では長所にもなりうるものである。

3. イオン注入法による表面改質

以上述べてきたように、イオン注入法は、材料表面の構造、組成を制御する方法として利用できる。以下にその典型的な例を示すことにする。

3. 1 耐摩耗性の改善

一般に材料の耐摩耗性を向上させるためには、材料の表面を硬化し、表面層の塑性変形を抑えることである。その一つの方法として鉄鋼材料については熱拡散法による侵炭、窒化、最近ではホウ化処理などを施して材料表面に炭化物、窒化物、ホウ化物などの硬い化合物を形成することが行われている。

英国のHarwell原子力研究所のグループは、鉄鋼材料にC⁺、N⁺、B⁺などのイオン注入を行い、その摩耗特性に及ぼす影響をはじめて報告した¹²⁾。当初は、イオン注入層の厚さが0.1~0.2 μm程度と極めて薄く、一方、摩耗トラックの深さは数μm以上に達するため、イオン注入の効果は疑問視されていた。しかし、実際に図9で明らかにように注入効果が検出され、オージェ電子分光法(AES)や核反応法(NRS)などの表面組成

分析により摩耗トラックの深さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上に達してもなお10%程度の注入窒素が残存することが確認された¹³⁾。

図は窒化鋼にさらに N^+ , Ne^+ , B^+ , C^+ などを注入した試料の体積摩耗速度とすべり距離の関係を示した。イオンの加速電圧は40~50keV, 注

入量は 2×10^{17} 個/ cm^2 である。希ガス Ne^+ イオン注入でも効果が認められるが, C^+ , N^+ , B^+ イオン注入により摩耗速度の著しい減少が起こることが明らかにされた。

Hartley らは¹⁴⁾, 肌焼きしたCr-Cベアリング鋼に柔かい金属, Pb^+ , Sn^+ , Ag^+ , In^+ イオンや, Mo^+ , S^+ さらに希ガス Kr^+ イオンを約 10^{16} 個/ cm^2 程度注入し, 注入表面の摩擦係数を測定した。その結果, 図10にみられるように, 最も摩擦を減少させるイオン種は, Sn^+ イオンで60%の摩擦係数の減少をもたらした。一方, Pb^+ 注入は, 摩擦の急激な増加を引き起こし, はげしい粘着すべりが観察された。また, Mo^+ と S^+ を1:2の割合で2重注入すると, それぞれのイオンの単独注入の場合よりも摩擦係数が小さくなった。これは固体潤滑剤として知られている MoS_2 化合物の形成の可能性が考えられ, 直接的な証拠はまだえられていないが興味深い結果である。

3. 2 耐食性の改善

金属材料の腐食は, 表面から進行する現象なので金属表面と外界を絶縁する保護皮膜層を作るか, 表面を合金化したり非晶質化するなどして表面を改質することにより, 耐食性を改善することが行

図9 イオン注入した窒化鋼En40Bの摩耗速度とすべり距離との関係
(荷重10N~1 kgf, ステンレスピンを使用)

図10 種々のイオンを注入した鋼En352の摩擦係数
(a) Kr^+ (400keV, 2.8×10^{16} 個/ cm^2)
(b) Pb^+ (175keV, 6.3×10^{16} 個/ cm^2)
(c) Sn^+ (380keV, 2.8×10^{16} 個/ cm^2)
(d) Mo^+ (400keV, 2.8×10^{16} 個/ cm^2)
+ S^+ (150keV, 5.6×10^{16} 個/ cm^2)

われている。

Ashuorthら¹⁵⁾は、広範囲にわたるイオン種の注入実験を行って、耐食性に及ぼすイオン注入効果を調べた。高橋ら¹⁶⁾は、鉄に種々のイオンを注入し電気化学的方法でその耐食性の評価を行った。

図11は、各注入試料のピークアノード電流密度と電位掃引回数との関係を示す。その電流密度は電解液中での試料の溶解しやすさを表わすが、 Zn^{+} 、 Ar^{+} 、 N_2^{+} イオンの注入に比べると、 Si^{+} 、 Cr^{+} 、 Ti^{+} イオンの注入は鉄表面層の溶出を著しく抑制する効果をもっている。これは酸素と親和力の大きいSi、Cr、Tiの酸化物の形成による効果と考えられるが、とくに Ti^{+} イオン注入については注入表面層が非晶質化することが観察されているので¹⁷⁾、この表面の非晶質化が耐食性向上に有効であると考えられる。

Naval Res Lab.(米)では、ターボジェットエンジン用のボールベアリングの海水腐食を防止するため、イオン注入法によるベアリング鋼(52100, M50)の耐食性改善のプロジェクト研究を行った。その結果、150keVの Cr^{+} を 2×10^{17} 個/

cm^2 まで注入することにより、孔食の発生を抑えることに成功したと報告している¹⁸⁾。ボールベアリングのような精密機械部品は、許容される摩耗量あるいは寸法変化がきわめて厳しく、恐らく $1 \mu m$ 以内に規制されているとすれば、わずかな寸法変化をもきらうこの種の高精密部品の表面処理にはイオン注入法は効力を発揮することが期待されよう。

3. 3 耐酸化性の改善

金属材料の耐酸化性の改善は、いかに高温で安定な保護層を表面に形成するかという問題につきる。その保護層としては、高温で安定な、欠陥の少ない化学量論的組成の酸化物が適している。たとえば、スピネル構造やペロブスカイト構造の酸化物が、酸素や金属カチオンの拡散の障壁になるものが多い。

BenjaminとDearnaley¹⁹⁾は、各種イオンを注入したチタンの $600^{\circ}C$ における耐酸化性を系統的に調べた。その結果、耐酸化性の向上には、次のようなイオン種が有効である傾向を見出した。

すなわち、

- (1) 酸素と結合力が強いもの(酸化物の生成熱が大きい)、
 - (2) Tiとペロブスカイト型酸化物を形成するもの、
 - (3) イオン半径が大きいもの、
- などである、

実際に、 Ba^{+} 、 Sr^{+} 、 Ca^{+} 、 Yb^{+} 、 Eu^{+} などのイオン注入が効果的であり、たとえば、 Ba^{+} 注入したチタンおよびチタン合金(Ti-6Al-4V)は、 $600^{\circ}C$ で2日間の酸化後で、重量増加は、未注入材の10分の1以下であった。

鉄鋼材料では、Alを4~5%程度含むCr合金鋼が、 $800^{\circ}C$ で表面にスピネル型酸化物 Al_2O_3 を形成し、 $1100^{\circ}C$ ぐらいまではすぐれた耐酸化性を示すことが知られている。

Bernabaiら²⁰⁾は、加工性の改善のため、Alの含有量を1~2%に落した合金鋼に 10^{17} 個/ cm^2 までのAlイオン注入を行って、耐酸化性の付加を図った。その結果は、図12に示すように $1100^{\circ}C$ における酸化速度は著しく減少し、表面層には Al_2O_3 の形成が認められた。また、オーステナイト・ステンレス鋼(20Cr-25Ni-1Nb)に

図11 各種のイオンを注入した鉄についてえられたピーク・アノード電流密度と電位掃引回数の関係 (150keV, 1×10^{17} 個/ cm^2 注入)

図12 Al^{3+} イオンを注入した合金鋼 (24Cr-1.45Al-0.1Y) の1000°C酸素雰囲気中における重量増加 (250keV注入)

希土類元素である Ce^{+} や Y^{+} のイオン注入も行われ、これらのイオンは、酸化物-金属界面の近傍に集まって界面の密着性と安定性をもたらすことがわかった。 Y^{+} 注入した合金鋼の800°Cの CO_2 雰囲気中における重量増加は、8ヶ月間にわたって0.1~0.4%Y添加合金に匹敵した²¹⁾。この耐酸化性の向上は、ペロブスカイト型 YCrO_3 酸化物の形成によるものである。

一方、ジルコニウムへのイオン注入効果²²⁾は、チタンの場合と異なり、酸化物の生成熱やイオン半径の大きさとの相関もない。たとえば、 Ca^{+} イオンの注入は、ジルコニウムの酸化速度を増加させた。注入イオンは、合金中の添加元素とほぼ同じ効果を示し、 Zr^{4+} イオンの0.85~1.0倍という狭い範囲のイオン半径をもつイオン種のみが耐酸化性を向上させた。チタンとジルコニウムへの注入効果の違いは、それらの酸化物である TiO_2 と ZrO_2 の結晶構造の違いに起因している。蛍石型構造の ZrO_2 は、剪断型の応力緩和を起こしにくいいため、酸化の進行とともに増大する ZrO_2 中の圧縮応力を解除するには、 Zr^{4+} イオンに比べて少し小さな半径をもつ元素が有効であると思われる。

4. おわりに

イオン注入法による表面処理あるいは表面改質

は、ここ数年来、金属材料を中心に多岐にわたる研究分野で関心が高まっている。実際に、機械工具類への注入により耐久寿命の延長化を図ることなど、実用化段階に入っている分野も出現してきている。大型構造材料への注入も技術的に不可能なことではなく、他の競合技術として比較したコストの問題であろう。

イオン注入法では、イオンの侵入深さは、通常0.1~0.5 μm 程度とみなされるので、いわゆる材料の表面改質にとどまらず、薄膜材料の機能性改善を目的とした新しい利用法の開発が期待される。本稿が、これからイオン注入法を利用して研究開発を行う方々、また、イオン注入法の概念を知りたいと言った方々の参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 難波進編著；「イオン注入技術」エレクトロニクス全書，8（1973）工業調査会
- 2) 岩木正哉；応用物理，51（1982）1058
- 3) 榎本洋；応用物理，52（1983）397
- 4) J. Lindhardt, M. Scharff and H. E. Schiott, ; Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, Nr. 14, (1963) 1
- 5) 斎藤一男, 岩木正哉；Ionics, No.113（1985）1
- 6) W. Hume-Rothery, R. E. Smallman and C. W. Hawarth, *The Structure of Metals* (Institute of Metals, London, 1969)
- 7) D. K. Sood；Phys. Lett., 68A（1978）469
- 8) L. S. Darken and R. W. Gurry；*Rhysical Chemistry of Metals*, (McGraw-Hill, New York, 1953)
- 9) E. N. Kaufmann, R. Vianden, J. R. Chelikowski and J. C. Phillips；Phys. Rev. Lett., 39（1977）1617
- 10) A. R. Miedema, F. R. de Boer and P. F. de Chatel；J. Phys. F：Met. Phys., 3（1973）1558
- 11) J. M. Poate and A. G. Cullis；*Ion Implantation* (Academic Press, New York, 1980) p. 85
- 12) N. E. W. Hartley, W. E. Swindlehurst, G. Dearnaley and J. F. Turner；J. Mater. Sci., 8（1973）900
- 13) N. E. W. Hartley；Tribology, 8（1975）65
- 14) N. E. W. Hartley, G. Dearnaley and J. F. Turner；*Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials* (Plenum, New York,

- 1973) p.423
- 15) V. Ashworth, W. A. Grant and R. P. M. Procter, *Ion Implantation* (Academic Press, New York, 1980) p.175
- 16) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki; Nucl. Instrum. Methods, **182/183** (1981)1009
- 17) K. Saito and M. Iwaki; unpublished work.
- 18) Y. F. Wang, C. R. Clayton, H. Herman, G. K. Hubler, W. H. Lucke and J. K. Hirvonen; Thin Solid Films, **63** (1979)11
- 19) J. D. Benjamin and G. Dearnaley; Inst. of Phys. Conf. Series **28** (1976) p.141
- 20) U. Bernabai, M. Cavallini, G. Bombara, G. Dearnaley and M. A. Wilkins; Corrosion Sci., **20** (1980) 19
- 21) J. E. Antill, M. J. Bennett, R. F. A. Carney, G. Dearnaley, F. H. Fern, P. D. Goode, B. L. Myatt, J. F. Turner and J. B. Warburton; Corrosion Sci., **16** (1976) 729

貴社の信用と繁栄を守る高精度の膜厚計

コクール(電解式)メッキ膜厚計
EF-1000, G-07, GP-08

蛍光X線非破壊膜厚計
EX-8000

ベーター線式非破壊膜厚計
ベーターテクノスター BTC-55

上記の他にもあらゆる測定器がございます。器種を選定する前に一度御相談下さい。

膜厚計の総合メーカー・販売輸出・米国コクール社・英国エルコメーター社総輸入元

電 測 工 業 株 式 有 限 公 司
ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD.

東京都中野区中央2-31-5 電話(03)365-0861(代) ファックス(03)371-1287 テレックス232-3181
※デモが必要な場合は御遠慮なくお申しつけ下さい。