クロム板への MeV 窒素イオン多重注入

I. 改質層の結晶性に対する注入基板温度の影響

西山文隆*, 吉田 智**, 坂本浩基***, 広川 健*,
木曾義之****, 寺島慶一*****, 松坂菊生*****

MeV Multiple Implantation of Nitrogen Ions to Pure Chromium

I. Effect of Substrate Temperature on the Crystallinity of the Modified Layer

Fumitaka NISHIYAMA*, Satoshi YOSHIDA**, Hiroki SAKAMOTO***, Takeshi HIROKAWA*,
Yoshiyuki KISO****, Keiichi TERASHIMA***** and Kikuo MATSUSAKA*****

Polycrystalline chromium metal plates (purity > 99.99%) were implanted with nitrogen ions (N_2^+) at energies of 500keV, 1 MeV, 1.5MeV and 2 MeV and the doses of from 3×10^{17} to 1×10^{18} N atoms/cm². Multiple implantation at beam energies of 2 MeV-1.5MeV-1 MeV was undertaken in an attempt to form a thick nitride layer. Substrate temperature was varied from ca. 40°C to 400°C to investigate the temperature dependence of the crystallinity of the modified layer. The depth profile of nitrogen concentration was investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and the crystallinity of the nitride layer was studied by XRD. An amorphous nitride layer was formed when substrate temperature was kept down to 40°C-80°C. When substrate temperature was higher than 170°C, the nitride layer formed had relatively good crystallinity. At 400°C, a homogeneous layer of Cr₂N was formed.

Key Words: MeV Ion Implantation, Substrate Temperature, Depth Distribution Profile, RBS

1. 緒 言

金属表面の改質には種々の方法があるが、なかでもイオン注入法は注入量や改質層の深さを高精度で制御できる点に特徴がある¹⁾。十分な改質効果を得るためには表面に十分厚い改質層が形成されなければならない。例えばめっきで形成される表面層の厚さは数μm～数十μm

であるのに対して従来行われてきた 100keV 程度のイオン注入による改質層は 0.1 μm 以下と薄く、十分実用に耐える改質層の形成が可能であるとはいいたがたい。この点は注入イオンのエネルギー・注入量を上げることにより解決できるはずである。このような観点から MeV オーダーの高エネルギーに加速したイオンの注入 (MeV イオン注入) が、近年注目を集めている^{2), 3)}。

MeV イオン注入では、非弾性衝突が優位となるため注入による表面の損傷は少ないとされる。しかし注入イオンが停止するまでにはエネルギーが低下し弾性衝突が優位となるため、飛程付近の比較的深い部分に結晶構造の乱れが生じ、非晶質化したり損傷の原因となる格子欠陥が生成する²⁾。また注入量が過多となるとブリストアの発生など、100keV 程度の低エネルギー注入で見られた現象が同様に観測される。同一飛程付近への多量の注入を避け、かつ全体としての注入量を増やすにはエネルギーを変化させて注入を繰り返すのが適当であると考えられる (多重注入)。

本研究ではこのような MeV イオン多重注入に伴う結晶構造の変化について検討するため、まず生成する窒化物層の結晶性・化学組成に対する基板温度の影響について調べた。試料としては低エネルギーでの実験が十分に行われている金属クロム板を用い、ヴァン・デ・グラフ型加速器により 0.5～2 MeV に加速した窒素分子イオン (N_2^+) を注入した。また厚い窒化物層を形成させる目的で 2.0MeV → 1.5MeV → 1.0MeV と 3 段階にエネルギー

* 広島大学工学部 (〒724 広島県広島市鏡山1-4-1)
Fac. of Eng., Hiroshima Univ. (4-1, Kagamiyama
1-chome, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 724)

** 広島大学大学院 (〒724 広島県広島市鏡山1-4-1)
[現: 東ソー(株)]
Graduate School, Hiroshima Univ. (4-1, Kagamiyama
1-chome, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 724)
[Present: TOSO Co., Ltd.]

*** 広島大学大学院 (〒724 広島県広島市鏡山1-4-1)
[現: シェルジャパン(株)]
Graduate School, Hiroshima Univ. (4-1, Kagamiyama
1-chome, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 724)
[Present: Shell Japan Co., Ltd.]

**** 広島大学工学部 (〒724 広島県広島市鏡山1-4-1)
[現: 比治山女子短期大学]
Fac. of Eng., Hiroshima Univ. (4-1, Kagamiyama
1-chome, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 724)
[Present: Hijiya Women's College]

***** 千葉工業大学 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)
Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma 2-chome,
Narashino-shi, Chiba 275)

***** 東洋製罐グループ総合研究所 (〒240 神奈川県横浜
保土ヶ谷区岡沢町22-4)
Corporate Res. & Dev., Toyo Seikan Group (22-4,
Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

ギーを変化させた多重注入を試みた。表面のキャラクタリゼーションには X 線回折(XRD)法, ラザフォード後方散乱(RBS)法を使用し, 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察も含め表面状態について検討した。

2. 実験方法

2. 1 基板材料

基板材料としては純度 99.99%, 試料サイズ 15mm×15mm×2 mm の多結晶クロム板を用いた(フルウチ化学(株)製)。入手したクロム板は研削盤で厚さを 2.0mm に揃えた後耐水研磨紙による機械的粗研磨を行い, 更にダイヤモンド研磨器(マルトー(株)製 ML-150 型)とダイヤモンド懸濁液(同)によって鏡面に仕上げた。研磨後アセトン中で超音波洗浄を行い, 真空デシケーター中に保存した。多結晶基板であることを確認するために研磨済みの基板表面を王水でエッチし顕微鏡で観察したが結晶粒の存在は認められなかった。

イオン注入に先だって, 脱ガスとプレアニーリングのために, 2×10^{-5} Pa 以下の真空中で 1 時間かけて 600 °C まで昇温し 10 分間保持した後に徐冷した。

2. 2 イオン注入

クロム基板へのイオン注入は広島大学工学部に設置された AN-2500 型 ヴェン・デ・グラーフ加速器(日新ハイボルテージ(株)製)を用いて行った。質量分離された窒素分子イオン(N_2^+)を加速エネルギー 0.5~2.0 MeV (N^+ で 0.25~1.0 MeV 相当), 注入量 $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ atoms/cm², イオンビームの電流密度 10~12.5 μ A/cm² の各条件で注入した。

N_2^+ を用いた理由は加速器のイオン源が RF 放電型のため, N_2^+ イオンの収率が高く, またこのエネルギーでの飛程が RBS 分析に好適な範囲にあるためである。

注入は 0.5 MeV から 0.5 MeV ステップで 2.0 MeV までの各エネルギーについて注入量をそれぞれ 3×10^{17} atoms/cm² から最大 2.0×10^{18} atoms/cm² まで変えた“単一エネルギー注入”と, 同一基板上に同一注入量をエネルギーを 2.0 → 1.5 → 1.0 MeV と段階的に下げて注入する“多重エネルギー注入”, および 400 °C に保たれた基板上に注入する“加熱注入(ホットインプランテーション)”の三種類について行った。

注入に用いた加速器はビーム走査装置を装備していないので, 基板上の広い範囲にわたって均一なビーム強度を得るのは困難である。従ってイオンビームを分散気味にして輸送し, コリメータによって均一性の良い部分のみを切り取るという方法で直径 5 mm (~20 mm²) を注入領域とした。

イオンビームの均一性は注入位置に置いた石英ガラス板からの蛍光でモニターしたが, 注入後 RBS 分析による注入量の解析によると $\pm 5\%$ 程度のばらつきがあるこ

とがわかった。

イオン注入時の温度上昇による熱処理効果を抑制するために, クロム基板は水冷された銅製のターゲットホルダーに装着した。水温は 18 °C 以下, 流量は 1.1 l/min であった。注入中の基板温度は注入領域から 3 mm 離れた基板表面に線径 0.1 mm の銅-コンスタンタン熱電対を接触させて測定した。1.5 MeV, 2.5 μ A で注入中の基板表面温度は, 注入開始後約 2 分で平衡状態に達して 78 °C を示した。

2. 3 X 線回折(XRD)法

イオン注入の都度 X 線回折装置(日本電子(株)製 JDX-11PA)によりクロム窒化物相の同定を試みた。Cu-K α X 線を用いた通常の θ -2 θ 法(Bragg-Brentano 法)で, 回転陽極型 X 線管球の入力は管電圧 40 kV, 管電流 150 mA であった。なお装置付属の発散スリットでは照射領域がイオン注入部より大きく S/N 比が低下するため新たに発散スリット(1 mm×1 mm, 発散角約 0.35°)を自作して注入部以外の照射を制限した。

測定は 2 θ の掃引幅 36°~46°, 掃引速度は 0.02°/s で, 一試料につき掃引を 4 回繰り返してスペクトルを積算した。一試料の測定時間は約 2000 秒であった。クロム窒化物の同定は JCPDS カードとの照合, および Cr₂N 粉末の XRD パターンとの比較によった。なお Cu-K β 線の除去は Ni フィルターによっているため十分ではなく, 後に示すようにスペクトル上に K β X 線による Cr のピークが現れている。

2. 4 ラザフォード後方散乱(RBS)法

RBS 法による Cr 金属中に存在する窒素の直接検出は, 散乱断面積が Cr のそれに比べて著しく小さいため, 通常は困難である。しかし窒素が $10^{17} \sim 10^{18}$ atoms/cm² にもおよぶ高濃度で注入された場合には, 窒素の注入によりプローブビームである He イオンに対する阻止断面積が Cr 単体の場合より増加するため, 後方散乱スペクトル上に散乱ヘリウムイオンの収量の減少が観測される。

この後方散乱スペクトルの解析により, 注入された窒素の深さ方向の濃度分布を求めることが可能である。この方法では分析可能な濃度が 1×10^{17} atoms/cm² 以上で, より低濃度の分析は不可能であり, 低濃度域では解析誤差が増大するなどの欠点もあるが非破壊で局所分析が行えるため, 本研究のように同一試料を繰り返して測定する場合には最適の方法である。

RBS 分析にはイオン注入に使用した加速器を用いた。2 MeV に加速したヘリウムイオンをプローブビームとして試料に照射し, 散乱ヘリウムイオンを表面障壁型半導体検出器で検出して, エネルギースペクトルを得た。このスペクトルを解析することによって注入された窒素の分布状態を知ることができる。

RBS のエネルギースペクトルを解析し深さに換算す

るには Chu らの方法を用い⁴⁾, 化合物におけるエネルギー損失が成分元素のエネルギー損失の存在比で重み付けしたもので表されると仮定した (Bragg の法則)。得られる情報は単位面積あたりの原子数と後方散乱した He イオンのエネルギーの関連であるが, これを深さに換算するには物質の密度が必要となる。文献によると金属クロムの密度の 7.19 に対して, Cr_2N は 6.51, CrN は 6.18 で, 本報では窒化クロムの密度は金属クロムの密度に等しいとおいて深さへの換算を行った。このため密度差により 10% 程度の換算誤差が生じる。後節で示す窒素濃度プロファイルにはすべてこの誤差が含まれている。

なお試料上でのビームのスポットサイズは直径 1 mm, ビーム軸に対して 165° の角度に設置された半導体検出器の立体角は 0.65msr であった。また測定時のビーム電流は約 15 nA で一試料あたりの測定時間は約 1000 秒であった。

2. 5 走査型電子顕微鏡 (SEM)

注入後の表面状態の観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-T20) により 1000 から 10000 倍の倍率で行った。特にフレーキングが生じている試料については試料を 60° 傾けてはく離層の厚さを測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 窒化物層の構造に対する基板温度の影響

注入エネルギー 0.5 MeV で注入量を 3×10^{17} から 2×10^{18} atoms/cm² まで変えた試料について, 窒化物層の構造を同定するため XRD 分析を行った。基板は水冷し, 注入時の温度は 41°C であった。得られた XRD スペクトルを図 1 に示す。

藤花らは 100 keV のエネルギーで窒素イオンを室温注入した試料について grazing XRD で分析し, 注入量が 3×10^{17} atoms/cm² 以下ではまず Cr_2N 相が生成し, 注入量の増加につれてしだいに CrN 相の生成が始まり, 5×10^{17} atoms/cm² では Cr_2N 相と CrN 相が混在し, 1×10^{18} atoms/cm² ではすべて CrN 相となると報告している^{5), 6)}。また寺島らも 90 keV, 3×10^{17} atoms/cm² の注入で Cr_2N 相が生成することを XPS により確認している⁷⁾。

しかし図 1 に示したように, 今回の高エネルギー注入で得られた XRD のパターンは藤花らの観測したパターンとは異なっており, 明瞭なピークは観測されなかった。最も生成しやすいとされている Cr_2N 相のピークすら観測されなかった。わずかに図 1 中 Cr のピークの左側の裾 ($2\theta = 43^\circ$ 付近) および 38° 付近が注入量の増加とともにふくらんでいるが, 回折ピークを形成せず同定は不可能であった。なお $2\theta = 40^\circ$ 付近の鋭いピークは $\text{Cu-K}\beta$ 線による Cr のピークである。 θ - 2θ 法ではバルクの信号が強いため, 今回観測された相違は測定法によるも

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of chromium metal nitrogen-implanted at 41°C . Cr specimen was water-cooled.

Implantation energy; 0.5 MeV,
 N_2^+ dose; $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ atoms/cm²

Fig. 2 RBS spectra of chromium metal nitrogen-implanted at 41°C . Cr specimens were water-cooled.

Acceleration energy; 0.5 MeV,
 N_2^+ dose; $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ atoms/cm²

のか高エネルギーに注入によるものか断定はできないが, 高エネルギーに注入により結晶性が低下したことを示している可能性が高い。

0.5 MeV の N_2^+ イオンを $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ atoms/cm² の範囲で注入した試料の後方散乱スペクトルを図 2 に示す。スペクトル上の 1.2 MeV 付近のへこみは 2.5 で述べたようにクロム基板に注入された窒素によって散乱収量が減少したことによる。従ってこのへこみの位置と形状は注入層における窒素の注入深さ, 注入量, ひろがりを反映しておりこのスペクトルを解析すれば窒素濃度のプロファイルを得ることができる。また注入層にお

Fig. 3 Nitrogen depth profile evaluated from RBS spectra by the use of a least squares fitting method.

Implantation energy ; 0.5MeV,
N₂⁺ dose ; $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ atoms/cm²

ける N と Cr の原子数の比 (N/Cr) を計算すれば注入層の組成を知ることができる⁴⁾。

図 3 は図 2 の後方散乱スペクトルをコンピュータによるスペクトルシミュレーション法によって解析して得られた窒素の濃度分布を示している。この図によれば 1×10^{18} atoms/cm² 以上の注入量では N/Cr のピーク値は約 1.2 から 1.4 になり 1 を超えていることから、Cr₂N (N/Cr=0.5) および CrN (1.0) 以外に N₂ の存在の可能性を示唆している。しかし XRD 分析ではこれら生成物の同定はできなかった。

なお加熱した試料の RBS スペクトルにおいて表面に酸化膜が観測される場合もあったが今回の解析ではこの部分は無視し 2×10^{18} atoms/cm² の場合は表面から 50 nm, 他の場合は 100nm の深さより解析した。この酸化膜の存在は換算深さにある程度影響を与えるが、今回の議論の本質には関係しない。

一方、水冷しないで Cr 基板に 0.5MeV から 1 MeV の N₂⁺ を $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ atoms/cm² の範囲で単一エネルギー注入した場合、XRD パターンにはいずれの試料についても Cr₂N 相の明瞭なピークが観測された^{8), 9)}。図 4 A に 5×10^{17} atoms/cm² 注入した試料の XRD パターンを示す。

この差異、すなわち基板を水冷したときは Cr₂N 相が出現せず、水冷しないと出現するという結果は基板温度によるものと考えられる。すなわち図 4 A に示した試料の注入実験では基板 (10mm×10mm×1 mm) は冷却されておらず、基板背面に接触させたクロメル-アルメル熱電対で測定した注入中の基板温度は、自己加熱により 0.5MeV で $170 \pm 2^\circ\text{C}$, 1.0MeV では $270 \pm 5^\circ\text{C}$ まで上昇していた。これに対して今回の実験ではターゲットホルダーは水冷されており、熱電対を装着した場所は異なっているが注入中の基板温度は 0.5MeV で 41°C , 1.0 MeV で 71°C , 1.5MeV でも 78°C にすぎなかった。

Fig. 4 Grazing incident X-ray diffraction patterns of chromium metal nitrogen-implanted at 170 °C (A) and at 400 °C (B).

Implantation energy ; 0.5MeV,
N₂⁺ dose ; 5×10^{17} atoms/cm² (A) and 7×10^{17} atoms/cm² (B)

Fig. 5 RBS spectra of chromium metal nitrogen-implanted at 400 °C.

Implantation energy ; 0.5MeV,
N₂⁺ dose ; 7×10^{17} atoms/cm²

以上の実験結果から注入時の基板温度が窒化物層の構造に影響すると考えられたので、基板を積極的に加熱し温度を 400°C に保ちながら 0.5MeV で 7×10^{17} atoms/cm² 注入した。XRD 分析を行ったところ図 4 B に示したように観測されたピークは Cr₂N 相のみに対応するものであった。

この加熱注入した試料の RBS スペクトルを図 5 に示した。スペクトル中の 0.7MeV 付近の肩は酸素によるものであり、基板加熱中に表面に酸化皮膜が形成されたことを示している。スペクトルを解析したところ、図 6 に

Fig. 6 Nitrogen depth profile evaluated from RBS spectra by the use of a least squares fitting method. Cr specimen was heated at 400°C.

Implantation energy; 0.5 MeV,
N₂⁺ dose; 7×10^{17}

Fig. 7 Nitrogen depth profile evaluated from RBS spectra by the use of a least squares fitting method.

Implantation energies; 0.5 MeV, 1.0 MeV, 1.5 MeV and 2.0 MeV,

N₂⁺ dose; 3×10^{17} (dashed line), 7×10^{17} atoms/cm² (solid line)

示したような窒素濃度分布が得られ、注入層の Cr₂N 化が完了していることが明らかである。

400°Cでの加熱によっては CrN → Cr₂N への反応が進行しないという前提でこの温度に設定したが、続報で報告するように、注入条件が同じ試料 (0.5 MeV, 7×10^{17} atoms/cm², 基板温度 41°C) に 400°C 10 時間の熱処理を行ったところ、Cr₂N 化が 30% 程度進行していた。しかし今回の 400°C での加熱注入に要した時間は約 1.5 時間と短時間であり、この間生成した Cr₂N の大部分は非熱平衡状態での直接反応によるものと考えて差し支えない。

以上の実験事実から MeV イオン注入において生成するクロム窒化物の構造 (結晶性) は、注入時の基板温度に強く依存することが明らかになった。

3. 2 単一エネルギー注入と多重エネルギー注入

次に一定の注入量 (7×10^{17} および 3×10^{17} atoms/cm²) で注入エネルギーを 0.5 MeV から 0.5 MeV おきに

Fig. 8 Peak positions in depth profiles of implanted nitrogen vs. implantation energy (N₂⁺).

Fig. 9 RBS spectra of chromium metal after multiple nitrogen-ion implantation. Cr specimen was water-cooled.

Implantation energies were varied as 2.0 MeV, 1.5 MeV and 1.0 MeV.

Total N₂⁺ doses were A) 9×10^{17} and B) 2.1×10^{18} atoms/cm², respectively.

2.0 MeV まで変化させ計 8 種の条件でイオン注入した。各試料の RBS スペクトルを解析して得られた窒素分布を図 7 に示す。注入エネルギーの増加につれて注入深さ (平均投射飛程) は大きくなり分布の広がり (平均投射飛程の標準偏差) も大きくなるのがわかる。図 8 に注入エネルギーと注入深さの関係を示す。図 7 からエネルギーを段階的に変化させて注入すれば、より厚い注入層が形成可能なことは明らかである。

そこで 3×10^{17} および 7×10^{17} atoms/cm² の注入量で、注入エネルギーを 2.0 → 1.5 → 1.0 MeV と変化させて多重エネルギー注入を行った。合計注入量は各 9×10^{17} , 2.1×10^{18} atoms/cm² である。これらの試料についても同様に XRD 分析を試みたが、単一エネルギー注入試料と同じく Cr 以外のピークは全く観測されなかった。多重注入試料の後方散乱スペクトルを図 9 に、スペクトル解析から得られた窒素の濃度分布を図 10 に示す。

図 10 と図 7 から明らかのように、多重エネルギー注入によって得られた窒素の濃度分布は各単一エネルギー注入の濃度分布を重ね合わせたパターンに等しく加算性が

Fig. 10 Nitrogen depth profile evaluated from RBS spectra by the use of a least squares fitting method.
Total N_2^+ dose; A) 9×10^{17} , B) 2.1×10^{18} atoms/cm 2 .

Fig. 11 SEM micrographs of Cr specimen nitrogen-implanted at 41°C. Cr specimen was water-cooled.
implantation energy; 0.5MeV,
 N_2^+ dose; 2×10^{18} atoms/cm 2 . For A)
and B), see text.

成立している。多重エネルギー注入においては、先に注入された窒素イオンの通過によって多量の照射損傷が生じた領域に新たな注入層が形成されるため、濃度分布に対して何らかの影響が起こるのではないかと予想されたが、結果的にはほとんど無視し得るほど小さいということがわかった。

逆に低エネルギー側から注入を開始するとそれより高いエネルギーでは、注入された窒素イオンは既に生成した窒化物層を通過しなければならず、阻止能の増加のた

Table 1 Dose of implanted nitrogen and the amount analyzed by means of RBS.

Sample No.	Implantation energy : 0.5MeV	
	Dose atoms/cm 2	Analyzed amount atoms/cm 2
1	2.0×10^{18}	1.4×10^{18}
2	1.0×10^{18}	0.9×10^{18}
3	7.0×10^{17}	6.9×10^{17}
4	5.0×10^{17}	4.8×10^{17}
5	3.0×10^{17}	2.8×10^{17}

め高エネルギーほど到達深さが小さくなり、加算性が成立しないものと考えられる。

3. 3 SEMによる表面観察

各試料について注入直後に表面状態の変化をSEMで観察した。0.5MeV、 2×10^{18} atoms/cm 2 の試料では図11Aに示すように一面にブリストーが発生し一部はフレーキングにともなう離層跡が観察された。試料を60°傾けてはく離層の厚さを見積もったところおよそ2200 Åであった(図11B)。これはRBSで求められた最大濃度深さ約2400 Åにはほぼ一致する。このことははく離が窒素イオンの飛程付近で生じることを示しておりつぎのように説明することができる：過剰に注入された窒素イオンの一部は過飽和の状態から凝結、ガス化して飛程付近の照射損傷で生成した空孔(ボイド)に捕捉されガスの詰まった気泡を形成する。この気泡は注入量の増加とともに合体しながら成長しある圧力以上になるとその領域より表面側の層の塑性変形を引き起こす。これがブリストーの発生であり、更にブリストーが数個合体すると表層はガスの圧力に耐えきれず破裂しフレーキングが生じる。この考え方によればブリストーの発生しない注入限界量は注入イオンの飛程が大きいほど、すなわち注入エネルギーが高いほど大きいことになる。事実寺島らの報告によれば90keV、 1×10^{18} atoms/cm 2 の注入で既にブリストーが発生している⁷⁾。多重エネルギー注入では合計注入量は限界注入量を越える 2.1×10^{18} atoms/cm 2 であったが注入後ブリストーなどの発生はなかった。

実際の注入量とRBS法による解析の結果得られた注入量の関係を表1に示す。 1×10^{18} atoms/cm 2 以下の注入量では実際の注入量と解析注入量は誤差10%以内で一致しているが 2×10^{18} (試料番号1)では解析注入量が30%も少ない。この試料はSEM観察によると照射領域全体にわたってブリストーが発生しており、一部ではフレーキングにともなう離層跡も認められた。従って解析注入量の不足分は過剰量の注入によってガス化した窒素が脱離したものと考えられる。

4. 結 論

高純度多結晶クロム金属基板にエネルギー・注入量・

基板温度を変えて窒素イオン注入した場合の窒素の濃度分布および化学組成について、非破壊分析法である X 線回折法(XRD)、ラザフォード後方散乱法(RBS)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてキャラクタリゼーションを行った。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) 基板を水冷しながら注入したすべての試料について、XRDパターンにはCr以外の回折ピークは観測されず、生成したクロム窒化物が非晶質であることがわかった。一方 400°Cの加熱注入ではCr₂Nの生成が確認された。これは生成する窒化物の構造は注入時の基板温度に依存することを示している。
- (2) RBSスペクトルの解析で得られる窒素とクロムの原子数の比(N/Cr)から、注入量に応じて注入層中にCr₂N, CrNの生成が示唆された。特に 1×10^{18} atoms/cm² 以上の注入量ではN₂ガスの存在が考えられる。
- (3) ブリスターなどの表面損傷はN₂⁺, 0.5MeVでは 1×10^{18} atoms/cm² まで発生しなかった。 2×10^{18} atoms/cm² ではブリスターが発生し一部ではフレーキングまで起こっていた。はく離層の厚さ測定からはく離は注入イオンの飛程付近から始まることがわかった。2.0 → 1.5 → 1.0MeVの多重エネルギー注入では合計注入量 $2.1 \times$

10^{18} atoms/cm² でもブリスターの発生はなかった。

- (4) 多重エネルギー注入試料の窒素濃度分布は単一エネルギー注入での分布を重ね合わせたものに等しく注入量の加算性が成り立つ。(1992-7-15 受理)

文 献

- 1) 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉 監修; イオン注入表層改質技術(サイエンスフォーラム社, 1987)
- 2) 茶谷原昭義, 木内正人, 堀野裕治, 藤井兼営, 佐藤 守; 応用物理, **60**, 674 (1991)
- 3) 小木曾久人, 中野 禪, 甲田寿男; 「MeVイオン注入装置」, 機械技術研究所資料第91号 (1991)
- 4) W. K. Chu, J. W. Mayer, M. K. Nicolet; Backscattering spectrometry (Academic Press, New York, 1978)
- 5) 藤花隆宣, 岡部芳雄, 岩木正哉; 金属表面技術, **39**, 598 (1988)
- 6) T. Fujihana, Y. Okabe, K. Takahashi and M. Iwaki; Nucl. Instr. and Meth., **B45**, 669 (1990)
- 7) 寺島慶一, 峰岸知也, 松坂菊生, 佐藤信行; 金属表面技術, **39**, 592 (1988)
- 8) 寺島慶一, 西山文隆, 坂本浩基, 広川 健, 木曾義之, 松坂菊生; 表面技術, **43**, 844 (1992)
- 9) T. Hirokawa, F. Nishiyama, H. Sakamoto, S. Yoshida, Y. Kiso, K. Terashima and K. Matsusaka; Anal. Sci., Vol. 7, supplement, 395 (1991)

書籍・文献案内 (5)

……Review Articles (その1)

各種の学術雑誌にはイオンビームによる表面改質関係の Review Articles がしばしば掲載されている。それらのすべてを網羅することは不可能であるので、比較的新しいもので筆者が気づいたものだけを紹介する。

1. 表面改質一般

- [1] C. J. McHargue; "Ion Implantation in Metals and Ceramics", *International Met. Rev.*, **31**, 49~76 (1986)

1981年以降に発表された研究論文を集録したもので、引用文献 334篇を挙げて詳述している。

- [2] J. S. Williams; "Materials Modification with Ion Beams", *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 461~587 (1986)

4章と5章(p.543~574)が材料関係の改質事例に関する章で、引用文献総数は500篇にもなる。

2. 耐食性改善

この分野の代表的なものを挙げる。

- [3] H. Ferber and G. K. Wolf; "Aqueous Corrosion Behaviour of Ion-Implanted Metals", *Mat. Sci.*

Eng., **90**, 213~221 (1987)

- [4] V. Ashworth, R. P. M. Procter and W. A. Grant; "The Effect of Ion Implantation on Aqueous Corrosion", *Thin Solid Films*, **73**, 179~188 (1980)
- [5] J. K. Hirvonen; "Ion Implantation in Tribology and Corrosion Science", *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1662~1668 (1978)
- [6] G. Dearnaly; "Ion Implantation for Improved Resistance to Wear and Corrosion", *Mat. Eng. Appl.*, **1**, 28~41 (1978)
- [7] C. R. Clayton; "Modification of Metallic Corrosion by Ion Implantation", *Nucl. Instrum. Meth.*, **182/183**, 865~873 (1981)
- [8] V. Ashworth, W. A. Grant and R. P. M. Procter; "The Application of Ion Beam to Corrosion Science", *Corros. Sci.*, **16**, 661~675 (1976)
- [9] E. McCafferty, G. K. Hubler, P. M. Natishan, P. G. Moore, R. A. Kant and B. D. Sartwell; "Naval Research Laboratory Surface Modification Program: Ion Beam and Laser Processing of Metal Surfaces for Improved Corrosion Resistance", *Mat. Sci. Eng.*, **86**, 1~17 (1987)