

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	窒素および酸素イオン注入によるアルミニウムの表面改質に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大平重男
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3196号, 授与年月日:1998年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3196号, Conferred date:1998/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

窒素および酸素イオン注入による
アルミニウムの表面改質に関する研究

大 平 重 男

内 容 概 観

大気汚染，地球温暖化現象などの問題が深刻になっているなか，アルミニウムはリサイクル性の高さや輸送機器の軽量化による省エネなどに果たす役割などから，環境問題に大きく貢献できる材料として新たな期待を集め，多くの産業分野に活用されるようになってきた．このようなアルミニウムの多様な製品化に伴って，アルミニウム表面の高機能化が要求されるようになってきた．こうした問題に対応するため，イオン注入によるアルミニウムの表面改質に関する研究を行ったのが本論文である．

本論文は，アルミニウム表面の新しい機能化を目指して，イオン注入技術を金属材料の表面改質に応用し，アルミニウム表面改質層の形成過程とその微視的，および巨視的性質を明らかにすることにより，イオン注入法を用いたアルミニウムの表面改質法に関する基礎的知見を得ることを目的としたものである．すなわち，アルミニウム表面を改質するために，高濃度の窒素あるいは酸素イオンを注入し，その表層の組成分布，結合状態，構造解析などの微視的性質，および機械的・電気的特性などの巨視的性質のキャラクタリゼーションを行った．その結果，多量注入に伴う注入元素の深さ分布の特異性，安定化合物層の創製，およびその生成機構など新しい知見を見出すことができた．特に，イオン注入法を用いて化合物層を形成し，それを実体（薄膜）として基板から分離し，各種分析法を駆使して構造解析等を行ったことは世界初の成果であり，表層改質技術としてのイオン注入法の新分野を開くものとして意義があると思われる．また，これまで「イオン注入は基板物質に照射損傷を与えるもの」との概念に対し，「イオン照射が結晶成長を誘起すること」を見出し，この現象を『自己イオンビーム励起結晶成長』（Self-Ion-Beam Induced Crystallization）と名付けたモデルで説明したことは，その後の研究に影響を及ぼすこととなった．

イオン注入に関しては，理化学研究所表面解析室 岩木正哉博士のご指導によるもので，本研究におけるイオン注入実験は全て理化学研究所で実施された．研究期間は1984年から数年間に及んでいるが，これに最近の結果をとりいれてまとめたのが本論文である．

本論文は，本文7章により構成される．その概要を以下に示す．

第 1 章 「序 論」

第 1 章の序論では、本研究の背景を示す。まずアルミニウム（以下Alと記す）材料の表面処理の役割、従来の表面処理法と比ベイオン注入法の特徴を整理し、表面改質法としてのイオン注入技術の位置付けを行っている。次に、Alへのイオン注入の歴史的経緯を顧み、既往の研究を概観している。これにより、本研究の目的ならびに本論文の構成を示している。

第 2 章および第 3 章では、窒素および酸素イオンを注入したAl表面の微視的性質を各種分析から明らかにし、高濃度注入による化合物層の形成過程とその生成機構を論じている。第 4 章では、これらの巨視的性質として機械的特性と電気的特性を評価し、その結果を微視的性質と対応させながら論じている。第 5 章および第 6 章はイオン注入の応用に関するもので、第 5 章ではAlへの薄膜コーティングの前処理としてのイオン注入の効果、第 6 章ではイオンビームによるアニーリングの効果を各々述べている。

第 2 章 「N イオン注入による AlN の作製と微視的性質」

Nイオン注入によるAlNの作製を目的に、バルクのAl板に高濃度のNイオンを室温で注入し、Al表層の微視的性質を述べている。この結果を基に、AlNの形成過程、結晶化の機構、加速エネルギーがAlNの形成に及ぼす影響などを論じている。

Nイオン注入は、通常の質量分離した装置と質量分離器なしの 2 種類の装置を用いて行い、加速エネルギー、注入量などを変化させたときのAl表層の組成分布、結合状態、結晶構造、赤外分光等を評価している。このキャラクタリゼーションの手法には、AES, XPS, XRD, TED, TEM, FTIRなどの各種分析機器を用いている。その結果、窒素イオンの質量分離の有無によらず、加速エネルギーが 50~150 keV、注入量が 5×10^{17} ions/cm² 以上の条件でAl板に注入すると、注入後の熱処理なしで、c軸に優先配向した結晶質のAlNがAl表層に室温で作製できることを明らかにしている。このとき作製されたAlNはAlN単相で、Nの加速エネルギーが高く、N注入量が多くなるほどAlNの結晶成長が促進される。また、Al多結晶基板にN注入するとAlN多結晶が、Al単結晶基板へのN注入ではAlN単結晶が作製できることも見出している。さらに、多量注入に伴う注入元素の深さ分布の特異性を述べている。すなわち、N注入量が基材の原子数を越える程の高濃度注入では、Al中のNの分布はLSS理論で予測されるガウス分布からはずれ、その上底がAlN層の形成に対応した台形状分布となる。このとき、NはAlとNの組成比がほぼ 1:1 の最大濃度で飽和し、それ以上に濃化せず、過剰のNはAlN層の厚みを増加させる。このようなAlへの高濃度N注入がAlNの結晶成長を誘起する現象を「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crys-

tallization: SIBIC)」と名付けたモデルで説明している。この SIBICモデルにおける結晶成長機構は、化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果であると論じている。

同様な現象は、質量分離しない場合のNイオン注入でも確認されている。このとき、酸素の混入が少なく、また均一な組成のAlNが作製できることをAES分析結果から明らかにしている。これは、実用的なAlNの作製法を示唆するもので、工業的にも意義がある。

AlNの結晶成長におけるNイオンエネルギーの影響を調べるために、加速エネルギーを変化させて注入を行っている。その結果、総注入量が同じ場合の注入イオンの加速エネルギーの影響は、単一エネルギーでの注入より、これより高いエネルギーを用いた多重注入の方がAlNの結晶成長が促進されることを明らかにしている。これをイオンのエネルギー損失から検討し、非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域でのイオン注入は、結晶化促進効果があると論じている。一方、核的弾性衝突は結晶化誘起効果があり、AlNの結晶成長はこの両者の効果によるものであると述べている。

第 3 章 「O イオン注入による Al₂O₃ の作製と微視的性質」

Nイオン注入の場合と同様に、Al基板に高濃度のOイオンを注入したときのAl表面の微視的性質を評価し、Al₂O₃の形成機構などを述べている。注入層の組成分布、結合状態、結晶構造などの各種分析を行った結果、Al基板に150keVの O₂⁺ イオンを最大 4×10^{18} ions/cm² まで注入すると、 γ -Al₂O₃微結晶が layer として室温で作製できることを明らかにしている。作製されたAl₂O₃は、不純物による汚染もなく極めて純度の高いAl₂O₃であることがAESによる組成分析結果から示されている。また、Al中のOの分布はOの注入量と共に変化し、Oの注入量が母材のAlに対しAl₂O₃の組成比以下の場合(1×10^{18} ions/cm²)ではガウス分布を形成するが、 2×10^{18} ions/cm² では埋め込みAl₂O₃層が、さらに 4×10^{18} ions/cm² の注入量ではAl₂O₃は埋め込み層から layer へと成長する。すなわち、過剰のOは濃化せずに、Al表面へ移動しAl₂O₃層の厚みを増加させることを明らかにしている。この場合のAl₂O₃の形成過程、結晶成長の機構はNイオン注入の場合と同様にSIBICモデルで説明できる。 γ -Al₂O₃が形成されたのは、 α 相はイオン照射で γ 相に転移するが、 γ 相はイオン照射に対して安定であることによる。また、Nイオン注入によるAlNの場合と比較して、Al₂O₃が結晶化しにくかったのは、AlNとAl₂O₃の結晶形態の差による。すなわち、AlNの結晶形態は唯一であるが、Al₂O₃には準安定な結晶形態が数多く存在することによると論じている。

第 4 章 「N あるいは O イオン注入した Al 表層の巨視的性質」

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で述べたイオン注入で作製した AlN および Al₂O₃ の巨視的性質として、機械的特性、および電気的特性を述べている。機械的特性として、本研究では荷重に対する押込み深さを測定することで、イオン注入により改質された Al 表層の微小硬度を評価している。その結果、N イオンの注入量とともに表面硬度は増加し、100keV の N₂⁺ を 2×10^{18} ions/cm² 注入した場合、純 Al 板の表層は未注入と比較して約 6 倍も表面硬化することを明らかにしている。このようなイオン注入による Al の表面硬化機構は、N 注入の場合は AlN 化合物形成による析出硬化、O 注入の場合は微細な酸化物の析出によって形成された格子歪が原因であると論じている。

また、電気的特性としては電流-電圧測定による抵抗率、耐圧を測定している。その結果、注入量の増加に伴い抵抗率は増加し、AlN で $\sim 10^{13}$ Ω・cm、Al₂O₃ で $\sim 10^{14}$ Ω・cm とバルク並の高い抵抗率を示すが、絶縁耐圧は両者とも $\sim 10^5$ V/cm である述べている。この絶縁層の電気伝導機構としては、Poole-Frenkel 型が支配的であると論じている。

第 5 章 「Al への薄膜コーティングの前処理としての N イオン注入」

イオン注入を薄膜形成に応用し、薄膜形成の前処理としての N イオン注入の効果を述べている。すなわち、Al 基板上にイオンプレーティングで作製した AlN 膜と、予め N イオンを注入した Al 基板上にイオンプレーティングした AlN 膜の密着性、硬度、耐摩耗性、電気的特性などを比較することで、各種特性に及ぼす N イオン注入の効果を評価している。その結果、 1×10^{18} ions/cm² の N を注入した Al 基板上に作製した AlN 膜は、未注入基板上の AlN 膜と比較してスクラッチ試験における臨界荷重が 2 倍となることを明らかにしている。この密着性が改善された原因は、N イオン注入で生成した Al 基板中の AlN 層が薄膜-基板間の界面の存在をなくすと共にこれが中間層の役割を果たし、基板と皮膜の界面自由エネルギーを下げ、薄膜-基板界面における内部応力を緩和した結果によると論じている。同様に、耐摩耗性、電気的特性も AlN 膜を単独でコーティングした場合より改善されることが摩耗試験、電流-電圧特性の測定結果から示されている。このような特性向上の原因を明らかにするため、組成分布、結晶構造などの分析を行っている。その結果、イオン注入した基板からコーティング膜まで組成が傾斜したいわゆる傾斜材料になっていること、また Al 基板への N 注入はその後にコーティングした AlN 膜の結晶成長を促進する効果があることを明らかにしている。このことが各種特性の向上に寄与したと論じている。

第 6 章 「イオン注入した Al の熱処理とイオンビームによる アニーリング」

イオン注入したAlの熱処理では、AlへのNあるいはOイオン注入で作製したAlNおよび Al_2O_3 化合物層の熱的安定性を調べるために、注入後300℃までの熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価している。その結果、AlNおよび Al_2O_3 は熱的に安定で、熱による構造変化などはないと述べている。

イオンビームによるアニーリングでは、イオンビームを熱源として応用した場合を示している。AlにOイオン注入して作製した Al_2O_3 に、更に高エネルギーのOイオンを通過させ、追加注入後の組成分布、結晶構造、電気的特性の変化を調べている。その結果、追加注入するとこれがアニーリング作用をして電気的特性を改善し、熱処理と同じ効果があることを見出している。これは、イオンの電子的非弾性衝突による効果であると論じている。

第 7 章 「結 論」

本論を総括する。本研究で得られた知見、およびその意義を述べている。

目 次

内 容 概 観

第 1 章	序 論	1
1.	アルミニウムの表面改質	1
1.1	緒言	1
1.2	アルミニウムの表面機能化の目的と役割	2
1.3	ドライ表面処理	4
2.	イオン注入による表面改質	7
2.1	緒言	7
2.2	イオン注入法の特徴	9
2.3	従来のプロセスとの比較	11
2.4	イオン注入装置の構成	12
3.	アルミニウムへのイオン注入	13
3.1	緒言	13
3.2	機械的特性の改質	13
3.3	電気的特性の改質	15
3.4	化学的特性の改質	16
3.5	その他	16
4.	イオン注入による化合物層の形成	17
4.1	緒言	17
4.2	N イオン注入による AlN の形成	19
4.3	O イオン注入による Al ₂ O ₃ の形成	22
5.	本研究の目的および構成	24
5.1	本研究の目的	24
5.2	本研究の構成	25
	参考文献	28
第 2 章	N イオン注入による AlN の作製と微視的性質	33
1.	緒言	33
1.1	AlN の特性と用途	33
1.2	AlN 膜の作製法	35
1.3	アルミニウム表面の窒化	36
1.4	本章の目的	36
2.	注入層のキャラクタリゼーション	37
2.1	深さ方向の組成分布	37
2.2	化学結合状態	38
2.3	結晶構造	39
2.4	赤外分光	40
3.	N イオン注入による AlN の作製 (質量分離した場合)	41
3.1	実験	42
3.1.1	試料の作成	42

3.1.2	分析方法	42
3.1.3	注入したイオンの分布の理論計算	44
3.2	結果	45
3.2.1	組成分布	45
3.2.2	結合状態	49
3.2.3	結晶構造	54
2.2.4	赤外分光	61
3.3	考察	64
3.3.1	注入イオンの衝突過程と分布	64
3.3.2	N イオン注入による AlN の形成過程 — 自己イオンビーム励起結晶成長	68
3.3.3	AlNの結晶成長におけるNイオンエネルギーの効果	69
3.3.4	イオンビーム照射における結晶化, 非晶質化の判別	72
4.	N イオン注入による AlN の作製 (質量分離しない場合)	75
4.1	実験	75
4.1.1	試料の作成	75
4.1.2	分析方法	77
4.2	結果	78
4.2.1	組成分布	78
4.2.2	結合状態	78
4.2.3	結晶構造	80
4.2.4	赤外分光	83
4.3	考察	83
4.3.1	注入中の雰囲気の影響 — N イオン注入時における O 混入のメカニズム	83
4.3.2	Zymet Z-100 で注入した窒素の分布 — 質量分離した場合との比較	87
5.	AlN 形成における N イオン注入エネルギーの効果	88
5.1	固体中でのイオンのエネルギー損失	88
5.2	実験	90
5.2.1	試料の作成	90
5.2.2	評価方法	90
5.3	結果	90
5.4	考察	93
6.	結言	95
	参考文献	99

第 3 章 O イオン注入による Al_2O_3 の作製と微視的性質 104

1.	緒言	104
1.1	Al_2O_3 の特性と用途	104
1.2	Al_2O_3 の結晶構造	105
1.3	Al_2O_3 作製法の低温化	105
1.4	非晶質 Al_2O_3 薄膜の結晶化	106
1.5	本章の目的	107

2. 実験	108
2.1 試料の作成	108
2.2 評価方法	108
3. 結果	109
3.1 組成分布	110
3.2 結合状態	112
3.3 結晶構造	114
3.4 赤外分光	118
3.5 イオン注入に伴う表面状態の変化	120
4. 考察	123
4.1 注入した O イオンの分布と Al_2O_3 の形成過程	123
4.2 イオン注入で作製した Al_2O_3 の結晶構造	126
4.3 イオン注入による Al_2O_3 の結晶化	128
5. 結言	130
参考文献	132
第 4 章 N あるいは O イオン注入した Al 表層の巨視的性質	136
1. N あるいは O イオン注入した Al 表層の機械的特性	136
1.1 緒言	136
1.2 実験	138
1.2.1 試料の作成	138
1.2.2 微小硬度の測定方法	139
1.3 結果	141
1.4 考察	144
1.5 結言	145
2. N あるいは O イオン注入した Al 表層の電気的特性	146
2.1 緒言	146
2.2 実験	147
2.2.1 試料の作成	147
2.2.2 電気的特性の測定方法	147
2.3 結果	148
2.4 考察	151
2.5 結言	153
参考文献	155
第 5 章 Al への薄膜コーティングの前処理としての N イオン注入	157
1. 緒言	157
1.1 イオン注入と薄膜コーティングの問題点	157
1.2 イオンビームの薄膜形成への応用	158
1.3 本章の目的	161
2. 実験	161
2.1 試料の作成	161
2.2 評価方法	163

3. 結 果	165
3.1 密着性	165
3.2 硬度, 耐摩耗性	168
3.3 電気的特性	170
3.4 組成分布, 結晶構造, 赤外吸収スペクトルの分析	170
4. 考 察	176
4.1 密着性, 耐摩耗性などの各種特性の改善	176
4.2 作製した材料の組成・構造	178
5. 結 言	180
参考文献	183

第 6 章 イオン注入したAlの熱処理とイオンビームによるアニーリング --- 185

1. イオン注入した Al の熱処理	185
1.1 緒 言	185
1.2 実 験	186
1.2.1 試料の作成	186
1.2.2 評価方法	186
1.3 結 果	187
1.3.1 組成分布	187
1.3.2 赤外分光	190
1.3.3 結晶構造	190
1.4 考 察	193
1.5 結 言	194
2. イオン注入した Al のイオンビームによるアニーリング	194
2.1 緒 言	194
2.2 実 験	195
2.2.1 試料の作成	195
2.2.2 評価方法	196
2.3 結 果	197
2.3.1 組成分布, および構造変化	197
2.3.2 電気的特性	197
2.4 考 察	200
2.5 結 言	201
参考文献	202

第 7 章 結 論 --- 204

論文目録 --- 212

謝 辞 --- 216

第 1 章 序 論

本研究は、窒素および酸素イオンを注入したアルミニウム基板表面の改質層の形成機構とその微視的、巨視的性質を明らかにすることにより、イオン注入法を用いた金属材料の表面改質法に関する基礎的知見を得ることを目的としたものである。

本章の序論では、まず被改質材であるAl金属の表面機能化の目的と役割、表面処理の必要性を述べる。次に、表層処理法としてのイオン注入技術の特徴を他の技術を比較しながら紹介し、その位置づけを行う。さらに、Alへのイオン注入についての現状と動向、既往の研究を概観する。そして、本研究の目的および構成を述べる。

第 1 節 アルミニウムの表面改質

1.1 緒 言

アルミニウム（以下アルミまたはAlと記す）は現在、あらゆる産業や我々の生活に切り離すことのできない材料として幅広く活躍している。アルミの使用は年々増加傾向にあり、建築、車両、構造物、容器などから半導体、家電、OA機器等の部品・部材まで広汎な分野での採用範囲、および使用量を拡大している^{1)・2)}。これは、アルミが軽量性、耐食性、美観性、加工性など優れた諸特性を有しているからで³⁾、特に近年地球環境保護の重大性の提唱に伴い、省エネを目的とした軽量化や資源リサイクル性が注目され、アルミ材料の活用が有効であると考えられるに至ったからである。このようなアルミの多様な製品化に伴い、製品の表面特性の向上、高寿命化、材料表面への高付加化、さらに表面の高機能化、高性能化が強く望まれるようになってきた。材料そのものの機能を変えるのではなく、表面の一定の厚さを改質することで表面に必要な機能を付与し、新しい材料を生み出すのと同様な効果を得ようとするものである。

アルミの表面処理法は、鉄鋼のもつ豊富な手段、つまり変態や析出を利用した熱処理、窒化や浸炭などの拡散処理などの広範囲な改質処理に比較すると種類が少ない。もともと材料維持保全を目的とした耐食性向上や外観の装飾性を意図した応用がほとんどで、処理方法も大量生産に適した陽極酸化法（アルマイト）や塗装、メ

ツキなどウェット（湿式）プロセスが主流であった。特に、アルマイトは防食・装飾的価値を付与する工業化技術として確立され、建材分野を中心に需要の多様化と量的拡大が促進された。

しかしながら、高性能機能表面の創製を目的としたり、多種多様な用途に応用するためには従来のウェットプロセスだけでは対応が困難になってきた。従って、世の中の環境変化、ニーズの多様化に対応した適切な表面改質技術が要求されるようになってきた。

このように、アルミの機能表面処理への関心が強くなるとともに、ミクロな表面制御が可能なドライプロセス技術への関心も急速に広がってきた^{5)~8)}。この技術の代表的な例としては、高エネルギーの電子ビーム、イオンビーム、レーザ、プラズマ等を用いる方法があげられる^{9)・10)}。これらは、エレクトロニクスやOA分野での用途拡大を担うと期待される表面改質法として、重要な位置を占めるようになってきた技術であり、多くなる可能性を有しているといえる。

本研究は、このドライプロセスのなかでイオンビームを用いたイオン注入技術によるアルミニウムの表面改質に関するものである。

1.2 アルミニウムの表面機能化の目的と役割

表面の機能化技術に関しては、軽金属学会研究委員会表面処理部会で取り上げられており¹¹⁾、アルミの表面処理技術を表面処理の目的や役割という見方で整理すると、表1.1 のようになる¹²⁾。すなわち、アルミの表面処理が果たすべき目的は、表面清浄化、外観効果、化学的機能付与・向上効果、物理的機能付与・向上効果の4つに大きく分けられる。

付与される機能としては、耐摩耗性、耐食性、潤滑性、離型性、電気絶縁性、誘電特性、磁気特性、親水性、撥水性、接着性、着色性など多岐にわたる。その用途も自動車用部品、サッシやカーテンウオールなどの建材、また電磁コイル、プリント基板、IC基板、磁気ディスク、磁気メモリー、複写機用転写ドラム、PS印刷板、熱交換器フィンなどエレクトロニクス、OA機器と広い分野で用いられている^{11)・2)}。さらに、従来の防食・装飾の枠を越えた新しい表面機能化の試みとして、磁気ディスク基板の下地処理、空調機用フィン材の親水性処理、超高真空機器用材のガス放出制御表面処理、太陽熱選択吸収膜など機能面を重視した研究、開発もなされようになってきている¹²⁾。

本研究ではアルミニウムの表面機能化として、物理的機能の付与を目的に耐摩耗性、電気絶縁性などの機能化を図り、工業的にはエレクトロニクス、OA機器への応用の可能性を検討したものである。

表1.1 アルミニウム表面処理の目的と役割

目的・効果	役 割 ・ 機 能	対象となる表面処理技術
表面清浄化	外観改善 内容物への汚染防止 溶接接合の前処理 表面処理の前処理	溶剤脱脂, アルカリ・酸脱脂 電解脱脂 エッチング(化学, 電解, ドライ)
外観効果 (デザイン・標示)	着色 光輝化 つや消し(マット) 模様づけ 標示(文字づけ)	陽極酸化(染色, 電解着色, 自然発色) 塗装, ほうろう, めっき, PVD 化学研磨, 電解研磨, 機械研磨 エッチング, 機械表面加工 機械加工(エンボス), 印刷, エッチング 印刷(アルマト, フォトリソ, オフセット)
化学的機能 付与・向上効果 (耐食性など)	外観の維持 製品機能(強度等)の低下・破壊の防止 内容物の汚染防止	陽極酸化, 塗装, 化成皮膜
物理的機能 付与・向上効果	表面硬さ・耐摩耗性の向上 電気絶縁・耐電圧機能付与 表面導電性向上 静電容量機能 熱反射向上 熱吸収向上 潤滑機能付与 離型性向上 接着性向上 表面ぬれ性向上 光反射向上 磁性付与 感光機能付与	陽極酸化(硬質皮膜), めっき(硬質クロム), PVD 陽極酸化, PVD めっき(銅, 銀めっき), PVD エッチング, 陽極酸化, PVD 化学研磨, 電解研磨 陽極酸化(電解着色等), 塗装 めっき(ブラッククロム), PVD 化成皮膜(鍛造加工用潤滑) 塗装, イオン注入 化成皮膜, 陽極酸化 化成皮膜, 塗装 化学研磨, 電解研磨, PVD 陽極酸化(電解着色応用技術), PVD PVD, CVD, 塗装

1.3 ドライ表面処理

ドライ表面処理は水溶液などを媒体とする湿式法とは異なり、真空を用いたプロセスで図1.1に分類したように、PVD (Physical Vapour Deposition: 物理蒸着法), CVD (Chemical Vapour Deposition: 化学蒸着) などの薄膜形成, エッチング, イオン注入による粒子添加など多種多様ある^{5) ~ 10)}。固体材料の表面処理の目的は、母材となるバルクの性質を変えないで、材料の表面のみにバルクと異なった性質を付与することであり、その手法は表面改質法と表面被覆法の2種に分けられる。

表面改質法とは、異種粒子の添加により固体表面そのものを改質する方法であり、熱拡散法、イオン窒化法、浸炭法、ホウ化法、イオン注入などに代表される粒子添加による金属表面の合金化やセラミックス化などの手法である。

一方、表面被覆法とは表面に母材と異なった新たな被膜を形成する手法であり、PVD, CVD, 溶射, イオンビームミキシングなどに代表されるように、異種金属被覆やセラミックス被覆を形成する手法である。

CVD法は反応性に富むガスを熱や光、プラズマの励起により、ラジカルなどの反応活性種を生起させ、基板上で反応、成膜を行わせるプロセスである。CVDの中で、熱CVD法は高温を必要とするため基板材料が制約される欠点がある。この対策として、CVDの低温化を目的としたプラズマCVD, 光CVD, MOCVDなど他の励起法によるCVDが発達してきている。

PVD法は物理的に蒸発源物質から成膜するプロセスであり、その基本技術は真空蒸着である。しかし、これでは基板への膜の密着性が不十分であったり、化合物膜が得られなかったりする。そのため、プラズマ中のイオンを利用し、より効率よく膜を得られるようにしたものがイオンプレーティングである。さらに、100%のイオンを高いエネルギーで加速して固体内に打ち込むプロセスがイオン注入である。このとき、打ち込まれた原子もしくはイオンは固体内部の原子と衝突し、原子-原子衝突を次々に引き起こす。そのうちのあるものは侵入した原子と反対方向に飛び出していく。これがスパッタリング現象であり、この原子飛び出しを効率良く行わせ、基板上に膜を作製するのがスパッタリング法である。

以上述べたように、PVD技術の大きな特徴は、ラジカルによる反応を主としたCVDと異なり、主にイオンの加速による高速エネルギー粒子を利用していることである。

図1.2は、表面に飛来する析出原子のもつ運動エネルギーとそのプロセスがカバーするコーティング膜厚との関係を示す。従来のプロセスは膜厚の広い範囲をカバーしているが、一般に析出原子のエネルギーが低い。このため、界面における何らかの化学反応を利用して素地との密着性を得ることが多い。これに対して、ドライ

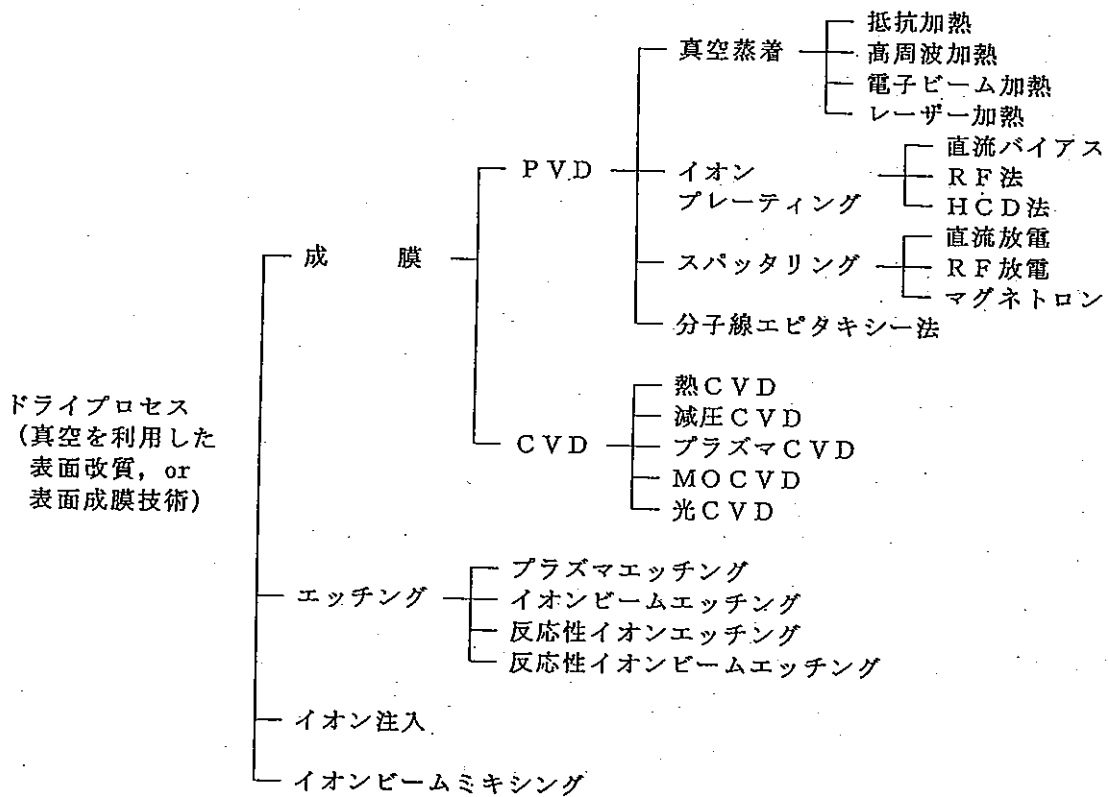


図1.1 ドライプロセスの種類

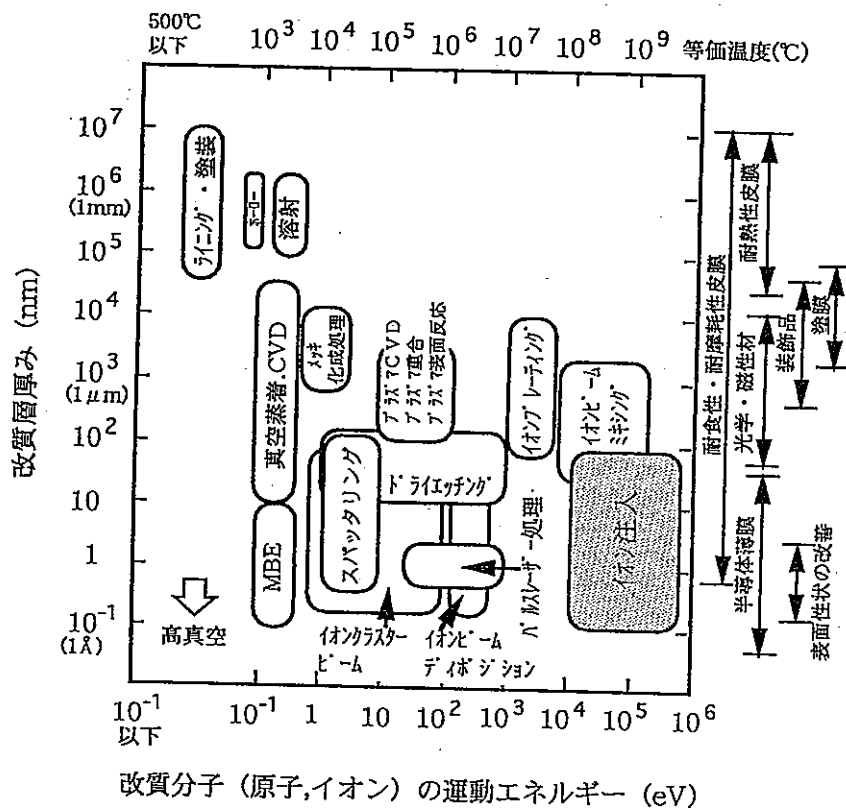


図1.2 粒子のもつ運動エネルギーと膜厚からみたドライプロセスの位置づけ

プロセス，特にPVDでは，析出原子の運動エネルギーの大なるものが多くなる一方で，使用される膜厚は薄い．これは現状では，析出速度が低いために短時間に大きな膜厚を得ることが難しいからである．

種々のドライプロセスの特徴を用途及び生産性の観点からまとめたものが表1.2である．密着性では多少劣るが，大面積処理が可能であるのは，イオンプレーティング，スパッタリング，プラズマCVDである．これに対し，イオンビームミキシングやイオン注入は密着性に優れるが，大面積は処理し難い特徴がある．しかしながら，これらの方法は改質層の性能の点では優れた面があるにも拘わらず，装置が高価で処理コストが高くなることなどの理由から，アルミの表面改質法としてはまだ広く実用化されるには至っていないのが現状である．

本研究では，処理コストを考慮して，質量分離器のない窒素イオン注入専用機を用いて，イオン注入の実用化の検討も行っている．

表1.2 イオン注入，PVD，CVDの比較

処 理 法	イオン注入	P V D	C V D
特 徴	非熱平衡粒子添加	低温被覆	高温被覆
処理温度	自由，室温可	数100℃	～1000℃
処 理 厚	0.1～1 μm	数 μm	数 μm ～数10 μm
処理速度	低	中	大
処理圧力	10^{-4} Pa	10^{-1} Pa	10^2 Pa
処理面積	小	中 ～ 大	大
密 着 力	大	中	中
結 晶 性	自由度有	温度制御	温度制御

第2節 イオン注入による表面改質

2.1 緒言

近年、金属の表面処理、加工技術の一つとしてイオン工学と呼ばれる真空中でイオンを利用する技術が電子産業をはじめ多くの分野において重要な役割を果たしている¹³⁾。なかでも、イオンビームと固体表層との非熱平衡プロセスを利用したイオン注入技術は、金属をはじめとする多くの材料の多機能化、複合化によって注目されるようになってきた^{14), 15)}。

イオン注入法とは、固体への粒子添加法の一つで、真空中で添加したい粒子をイオン化し、静電界により、数10から数100keVに加速して固体基板に照射する方法である^{16), 17)}。この方法は、現在ICやLSIのデバイス製造プロセスにおいて、微量の不純物ドーピング法としてすでに実用化され、確立した技術である^{16), 18)}。これに対し、半導体以外の固体材料の適用は、1970年代初等から英国のHarwell研究所などで、鉄鋼材料を中心に摩擦、摩耗、疲労、表面硬化、腐食などの研究が進められてきた^{19), 20)}。

しかし、金属などの表面改質には半導体の場合に比べ、2桁以上の高濃度注入が必要となるため、生産性、処理コストあるいはイオン注入装置自体の問題から、半導体への利用ほど発展せず、基礎的な研究に限られていた。ところが、最近の新素材、機能材料への社会的要請が高まるなか、大電流イオン源、金属表面処理用イオン注入装置の開発も進み、イオン注入法の特色である室温処理能力、制御性、再現性の良さが見直され、材料の表面改質、表面物性制御、さらに新材料の創製といった研究開発が世界各国で活発化している。

イオン注入が適用される材料は、鉄鋼をはじめとし Al, Ti, Cu, Cr, Ni 等の各種金属から、セラミックス、ポリマーまで幅広く利用されている。また、対象とする材料特性は、摩擦、摩耗、硬度、疲労などの機械的特性や耐食性、触媒効果などの化学的特性の他、電気的特性、磁気的特性、光学的特性など多岐にわたっている^{17), 20), 21)}。

金属材料の改質では耐摩耗性などのトライボロジ特性の向上を目的とした研究が最も多く、実用化も進んでいる。金属材料へのイオン注入の応用例を表1.3に示す^{23) ~ 25)}。イオン種でみると、窒素イオンが最も多く利用されている。これは、Nイオンビームが比較的容易に多量に得られ、かつ工業的規模の処理に対応できること、窒化物の形成に伴う表面硬化現象により耐摩耗性が向上することなどの理由による。

表1.3 金属材料へのイオン注入の応用例

応 用 例	母 材	注入イオン	改 質 性 能	備 考
1. バンドエイド用カッティングロール	ステンレス D-2工具鋼	Ti+C	耐摩耗	寿命テスト：4～5倍
2. 整形外科用部品 人口関節(膝, 股関節) 人口歯	チタン合金	C, N	超高分子ポリエチレンとの摩擦接合部の耐摩耗性	Johnson & Johnson Products, Inc. と共同開発 National Institute of Health から開発受託, 1985年から毎年生産中 数1000個生産 腐食摩耗テストで100倍の寿命アップ
3. ステンレス軸受	SUS 440 C AISI 52100 (SUJ 2)	TiとCの同時 注入, または Cr	耐摩耗性 摩擦係数の大幅な 低減	超精密440C軸受：航空機用 ガスタービン部品として寿命 向上 生産中
4. 軸受 航空機用	ベリリウム 合金	B	耐摩耗性 低摩擦	パイロット生産中
5. ギア, 航空機用ギア, ロ ケット, ヘリコプター用 ギア	スチール	Ta+C	耐食性およびすべ り摩耗	パイロット生産中
6. 冷凍機用ピストン(レシ プロクライオポンプ)		Ti+C	無潤滑化で低摩擦	寿命5倍以上, パイロット生 産中
7. 電極(腐食性流体の流量測 定用)	ジルコニウム (耐食材料)	N	表面硬化	パイロット生産中 数百本生産中
8. ガラス繊維, 合成繊維, 押出し用スピナーレット, ナイロン, レイヨン繊維 用スピナーレット	ステンレス コバルト合金	Ti+C Ta+Y	耐高温腐食, 腐食 耐食, 耐摩耗	摩耗, 生産準備中 繊維の離形剤として添加する TiO ₂ によるエロージョン, 洗浄液による腐食
9. 原子炉部品 燃料棒被覆材料 耐食材料	ジルコニウム 合金(耐食材 料) 1 wt% Sn	C+N Cr Sn, Cr	耐フレッチング摩 耗, 耐凝着摩耗 耐食性, 耐フレッ チング摩耗 耐高温水腐食	
10. パンチ, ダイス, ナイフ, ガラス繊維等切断用ナイ フ, ゴム切断用スリッタ ブレード, とうもろこし の皮むき用ブレード, ペ ーパースリッタ, ペーパ ーパンチ, プラスチック バンドカッター(バンドエ イド用)	工具 (D-2) 6～10倍 の延命	Ti+C	耐摩耗	アルミ缶用パンチ, ダイス ：寿命6～10倍 粉末成形用パンチ：2倍 (酸化ウランペレット製造用 パンチ)
11. 射出成形用型(プラスチッ ク, メタルパウダー用) (光ファイバー用コネクタ の型)	工具鋼 Al合金	N Ti+C	離型性 耐食性 寿命向上	

2.2 イオン注入法の特徴

イオン注入は、固体への粒子添加とエネルギー付与の二大特色を有する。エネルギー付与法としては、従来熱エネルギーが主体であったが、処理の低温化の要求から、熱エネルギーに代わる形態のエネルギーを付与する必要がでてきた。そのエネルギー源として、半導体素子作成技術として発達してきたイオンビーム、電子ビーム、フォトンビームの利用が有望視されてきた。このイオン、電子、フォトンを利用したビーム技術の内、電子及びフォトンビームはエネルギー付与源として利用されるのに対し、イオンビームはエネルギー付与源のみならず、粒子添加源としても利用される。従って、この中でもイオンビームは最も魅力的な技術であると考えられる。

なお、ここで利用するエネルギーの単位は eV であり、これを温度に換算すると 1eV はおよそ 1 万度になる。従って、イオンビーム技術は表層のみへの熱エネルギーに代わるエネルギーの添加源として利用できるし、超高温に対応することから新しい物質創製法としても利用できると考えられる。

このようなイオンビーム技術を利用したイオン注入法の特徴をまとめると、次のようになる。

- ① 添加する粒子と添加する基板を全く自由に選択することができる。すなわち、熱平衡を利用する粒子添加法と異なり、非熱平衡プロセスであるから溶解度や拡散係数に依存せずに粒子添加が可能である。また、室温での添加が可能であるから表面処理の中で最も低い温度での処理法といえる。ただし、粒子の強引な侵入により多量の照射損傷を発生する。
- ② 添加される粒子の深さは、添加粒子と基板に依存するが加速エネルギーにより決まる。一般に、添加粒子が小さいほど、また加速エネルギーが大きいほど処理層は深い。通常のイオン注入法での処理層の深さはサブミクロンであり、このように処理層が非常に浅いイオン注入法は、処理による寸法変化が少ない処理法といえる。しかし、イオン窒化やイオンプレーティングによる処理層に比べ 1~2 桁浅い。
- ③ 添加粒子の量（注入量）は、イオンビーム電流密度を処理時間で積分した値である。このため、電流積分計で正確に計測できる。また、イオンを質量分離するため添加粒子の純度が良く、イオンビームを走査するため処理面上の粒子の均一性も良い。
- ④ イオン注入法ではイオンプレーティング法でいわれるような粒子の回り込み効果はなく、イオンは見えるところしか行かない。すなわち、イオン注入処理は照準線（line of sight）プロセスである。従って、簡単なマスクを利用することに

より，処理面と非処理面を容易に分離することができる。

また，イオン注入法を金属学的，化学的立場からみると，以下のようなことが考えられる。

a) 金属学的立場からのイオン注入

物質に照射されたイオンビームは，ターゲット原子と相互作用しながらその物質内に止まる．イオンや衝突されたターゲット原子が運動を停止するのは，他のターゲット原子にそれ自身の結合を切るだけで運動エネルギーを与えられなくなったためである．結合エネルギーは高々5eVである．この位の運動エネルギーをもつイオンの温度は， $qV = 3/2kT$ の関係から約 9×10^4 °C にもなる．ここで， k はボルツマン定数である．またこのイオンの速度は， $v = (2qV/m_i)^{1/2}$ である．このイオンがターゲットの格子と格子の間 ($a/2$) で停止すると，イオンが最後のターゲット原子と衝突してから停止するまでの間で生じるイオンの温度変化は， $(3qV/ak) \times (2qV/m_i)^{1/2}$ となる．例えば， $m_i = 5$ ， $a = 0.4 \text{ nm}$ とすると， $V = 5 \text{ eV}$ であるので，イオンの受ける温度変化は約 1×10^{18} K/sec にもなる．この急激な温度の低下は，通常の熱的な手段では得ることのできないものである．この急冷現象を利用して，地球上に今まで存在することのなかった新しい合金を作ることができる²⁷⁾．

このように，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．これはイオン注入が本来，照射損傷を伴った非平衡プロセスであるためであり，互いに溶解度が少なく，しかも比重，融点などに大きな差があつて通常の溶解鑄造ではほとんど合金化できないような場合でも，非平衡な過飽和固溶体あるいは混合相をつくることができるからである．例えば，AlとPbの相互溶解度は極めて小さいが，Alに Pb^+ を打ち込むことによりAl中にPb粒子を分散することができる²⁷⁾．

b) 化学的立場からのイオン注入

イオン注入の代表的なエネルギーである100keVで加速されたイオンは，1モル当りに換算すると 10^{10} J/mol のエネルギーをもつことになる．通常の化学反応のエネルギーは， $10^5 \sim 10^6$ J/mol であるから，これと比べてもイオン注入のエネルギーは， 10^4 倍程も大きい．このことが，注入過程を化学的効果を見捨てた単純な衝突過程（飛程理論）によって取り扱われ，純物理的プロセスによる表層組成の改変技術とみなすことができる原因と考えられている^{28)・29)}．

2.3 従来のプロセスとの比較

従来、アルミの酸化物の形成には陽極酸化法が、また窒化物の形成にはイオン窒化などの窒化処理法が用いられてきた。ここではこれらの処理法とイオン注入との比較を行い、イオン注入法を用いる意義を明確にする。

a) 陽極酸化法との比較

まず、イオンによる物質の移送という観点から、陽極酸化法とイオン注入法とを比較する。

電解溶液中に2つの電極を設け電圧を印加すると、電解溶液中の正と負のイオンが負と正の電極にそれぞれ移動し電流が流れる。電流によって移送される物質の量は、電流 $I(\text{A/m}^2)$ と通電している時間 $t(\text{sec})$ の積によって、 $S = I \times t / q (\text{atom/m}^2)$ で表わされる³⁰⁾。ここで、 q は単位電荷量 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。電極に析出する量は電流を測ることで簡単に正確に制御できる。この電解溶液中での電流による物質移動は電気メッキとして、また物質合成としては陽極酸化として工業的に利用されており、アルミに対して陽極酸化法を用いた酸化皮膜はアルマイトとして広く知られている。

しかし、この方法によると、素地の材料によってはアルマイトがかけにくい場合がある。また、溶液中の物質移動はそれがイオンとなるものに限られる。さらに、皮膜の断面組織を観察すると多くのポアが存在し緻密性にかけると共に、生成膜中に電解溶液中の成分が皮膜に不純物として混入し、必ずしも純粋な酸化膜とは言い難い。

これに対し、イオン注入の物質移送の方法は真空中でのイオン移送である。イオン化させた元素を真空中で電界によって加速され、ターゲット（基板）まで移送する。ターゲットに流れ込むイオンビーム強度（ターゲット電流）を測定することで、ターゲットに到達した物質量を前述の電解溶液の場合と同様にして正確に測定できるので、ターゲットへの物質輸送量を精密に制御できる。このような手法によると、アルマイトとは異なり基材の材料選択を要せず酸化膜を形成できると共に、イオンビームによる損傷はあるものの、緻密で純粋な酸化物層が作製される。

b) イオン窒化法などとの比較

金属の表面処理法として、拡散現象を利用したイオン窒化法（プラズマ窒化法）^{31), 32)} やプラズマ陽極酸化法などの技術はすでに鉄鋼材料では表面硬化処理として実用化されている。しかし、この処理法では基板を高温に加熱して表面に酸化物や窒化物の層を形成して表面硬化させているため、処理後に基板内部に熱や歪が残る場合がある。例えば、アルミ材を直接窒化し、表面に窒化層を形成しようとする場

合の処理温度は400～500℃である^{33)・34)}。これに対し、イオン注入の場合は低温処理が可能で、イオンビームによる加熱でも高々百数十℃である。従って、熱歪などによる寸法変化が少ない処理といえる。

また、窒化物層の基材内部での分布を比較すると、イオン窒化法などでは表面から拡散した分布をとるのに対し、イオンビームによる場合は材料内部から窒化物層が形成され、基板温度、注入量を自由に制御することにより分布の形状も制御できる特長がある^{35)・36)}。

2.4 イオン注入装置の構成

今までイオン注入法の特長を述べてきたが、ここでは具体的な装置について述べる。図1.3に示すように、イオン注入装置は次の5つの要素から構成されている^{9)・16)・17)}。

- 1) イオン源系
- 2) 引出しおよび加速系
- 3) 質量分析系
- 4) 収束偏向系
- 5) 試料系および真空系

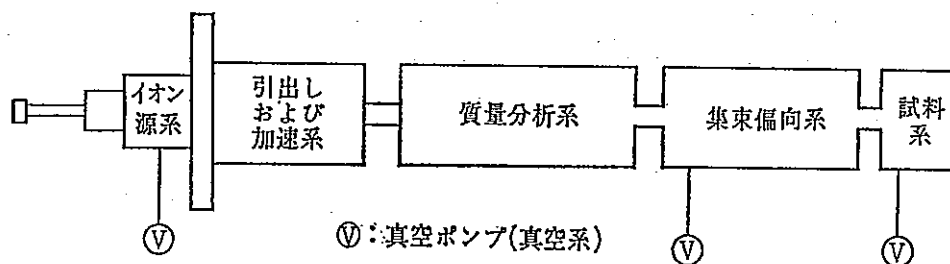


図1.3 イオン注入装置の構成

イオン源において生成されたイオンは引出電極によって引出され、加速系に導入される。加速系ではイオンを所定の侵入深さに応じたエネルギーになるように加速して質量分析系に入れる。所要の運動エネルギーを質量をもったイオンを取出したのち、試料表面において適当な径のスポットになるように調整された収束系を通過させる。試料の広い範囲を一様に注入したいときは、イオンビームを一様に掃引できるような偏向系を通した後、試料に注入するようにする。真空度はイオン源およびその付近と試料系付近とは異なり、試料室よりイオン源の方が悪くなっている。

本研究では、イオン注入装置として2台の装置を用いている。1つは通常の質量分析系を有する装置で、もう1つは質量分析のない装置である。次章（第2章）では、この両者の装置を用いて窒素イオン注入を行い、Al基材へのAlN形成について比較、検討する。

第3節 アルミニウムへのイオン注入

3.1 緒言

本節では、従来のアルミニウムへのイオン注入例をレビューし、本研究の背景を明らかにする。アルミニウムへのイオン注入は、鉄鋼材に比べるとまだそれほど研究例が多くないが、大きく分けて2つの方向、すなわち機械的性質および化学的性質を改質する例が研究されてきた。この中でも実用性という観点では、 N^+ イオン注入によるアルミニウムの表面硬化、および Mo^+ イオン注入による耐食性向上などの研究が行われてきた。

3.2 機械的特性の改質

アルミへのイオン注入により機械的性質を改善する研究としては、表面硬度の向上、摩擦・摩耗特性の改善を目的とした研究が多い。

イオン注入によるアルミニウムの表面硬化に関して系統的に検討した報告は、鉄鋼材料の研究に比べると少ない。従来、行われてきた研究をみると、注入するイオン種として、窒素、ボロン、錫、銅、酸素、リチウムなどがアルミに注入され、アルミ試料表面の機械的特性の改質に効果的であることが報告されている。

北田ら³⁷⁾は、Alに B^+ , N^+ , P^+ , O^+ , Ar^+ 等のイオン種を加速電圧 10~50keV で注入し、表面硬度の変化を荷重 0.5gf の極微小ヌープ硬さ計で測定した。表面硬化に及ぼすイオン濃度、加速電圧、熱処理依存性などを調べた結果、 B^+ , N^+ , Ar^+ を 10^{17} ions/cm² まで注入したAlのヌープ硬さは、加速電圧および注入量の増大に伴って硬度が増大し、表面硬度の増加量は、 B^+ , N^+ , Ar^+ の順で大きくなり、 N^+ で 62%増加することを示した。彼らはまた、硬度とTEMによって観察した内部微細構造との関連も検討しており、硬度は熱処理による欠陥の消滅などによって、熱処理温度の上昇と共に単調に減少すると述べている。

P. B. Madaksonら³⁸⁾は、300keVの Cu を、 10^{14} ~ 10^{17} ions/cm² の範囲で注入し、荷重 5gf のマイクロビッカース硬度を測定した結果、60%以上の硬度増加があることを示した。また、200keVの Sb を 10^{14} ~ 10^{17} ions/cm² の範囲で注入し、同様な測定を行った結果、20%以上の硬度増加があることを報告した³⁹⁾。さらに、 10^{17} ions/cm² の範囲で、200keVの Pb^+ で20%、300keV の Si^+ で70%の硬度増加があることを示した⁴⁰⁾。彼らは硬度測定の外に、摩擦、摩耗についても評価しており、その結果によると表面硬度の増加と共に耐摩耗性も改善されることを報告している。そして、耐摩耗性が上がるのは薄くて硬い酸化膜ができるためと説明している^{41), 42)}。

A. Singhら⁴³⁾は、133keVの Li を純アルミに 1×10^{17} ions/cm² 注入し、荷重 2.5gfで微小硬度を測定した結果、30%の硬度増加があることを報告した。

M. Nunogakiら⁴⁴⁾は、Ni と Ti イオン注入したAlの表面硬度の変化を測定した結果、35keVのNi注入で最大40%の硬度が増加することを示した。

平野ら⁴⁵⁾は 50keV で 1×10^{17} ions/cm² の Na をイオン注入したAl膜の微小硬度を測定した結果、 Na^+ 注入Al膜は未注入のAl膜に比して、およそ2.5倍高い硬度を有し、高い弾性定数を有する可能性を示唆した。

A. K. Goelら⁴⁶⁾は 125keV で 1×10^{17} ions/cm² のArをイオン注入したAl板の微小硬度を測定した結果、80%の硬度増加があることを示し、Ar稀ガス原子の固体結晶（固体バブル）の析出が硬化の原因であると述べている。

最近では、米国Sandia国立研究所の Bourcier等のグループ^{47)~49)} がOイオン注入した場合のAl表層の機械的強度に関して報告している。それによると、純Al基板に20at%の O_2 注入すると、強度は高強度Al合金の5倍に相当する2.9GPaになり、550℃高温加熱後の強度や耐摩耗性も良好であることが報告されている。

このように、イオン注入によるAlの表面硬化に関する研究があるが、耐摩耗性についてもイオン注入による効果が報告されている^{41), 42), 50)~56)}。

P. B. Madaksonらは、340~400keVの B, N, Tiなどのイオンを注入したアルミの摩擦、摩耗を調べた結果、B注入はアルミ試料表面の耐摩耗性向上に非常に効果的であ

ると報告している⁴¹⁾。また、 N^+ や Sb^+ を注入したアルミニウムの硬度や摩擦、摩耗についても評価しており、この結果によると、表面硬度が上がり耐摩耗性も改善される。耐摩耗性が上がるのは薄くて硬い酸化膜ができるためであり、Alの硬さの増加率が大きいのは窒化物形成による析出硬化だとしている⁴²⁾。

3.3 電気的特性の改質

イオン注入による機械的性質の改善に関する研究と比較して、電気的特性に関する報告は多くはない。N注入よりO注入したAlの電気的特性に関する研究が多い。

N注入したAlの電気的特性を初めて報告したのは1979年の I. M. Belyiら⁵⁷⁾である。彼らは、60keVの N_2^+ をAl膜に注入し、注入前後での抵抗率の変化 $\Delta R/R$ を測定した結果、 4×10^{17} ions/cm² のNを100nmのAl膜に注入した場合、最大 10^4 %の抵抗増加があると述べている。その後、Kidoら⁵⁸⁾ によって800keVで 1.2×10^{18} ions/cm² の N_2^+ をAl板に注入したときの抵抗率が報告されているが、 $5.6 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ と実際の AlN ($2 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$) よりはるかに低い値であったと述べている。従って、AlへのN注入で形成したAlNの電気的抵抗率を実際の文献値並に報告した例はまだない。

N注入に比較し、O注入した場合のAlの電気的特性に関する研究は多い。O注入したAlの電気的特性を初めて報告したのは1969年の M. Balarinら⁵⁹⁾ である。彼らは、バルクのSiへの酸素注入による埋込み絶縁層 (SIMOX) 形成のアナロジーから、Si, Cu, Ti, Alなどの金属膜に酸素および air を 0.5~2keV と低エネルギーでボンバードし、Isolating surface layers の形成を行った。マイクロ電子デバイスへの応用として電気的特性を評価したが、Al oxide の抵抗率は $1-5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 、破壊電界強度は 5×10^6 V/cm と低い値であった。その後、J. G. Perkinsら^{60)~62)} によってイオン注入領域での加速エネルギーを用いた本格的な一連の研究がなされた。彼らは、80keVで 7.5×10^{16} ions/cm² の O_2^+ (1.5×10^{17} O^+ ions/cm²) を Al膜に注入したとき、抵抗率が $\sim 4 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ と M. Balarinらの結果より高い値を報告した。さらに注入量を増やし、80keV でおよそ 10^{17} ions/cm² の O_2^+ を注入することでAlの抵抗率は $10^{11} \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ になると述べた。しかしこの結果は、蒸着やスパッタリングで得られた絶縁膜よりまだ $10^1 \sim 10^2$ 低い値であるとも述べている。その後、面積抵抗が $> 10^{14} \Omega / \square$ になるまで 30keV の O_2^+ を注入したことが報告されている。他のグループでは、P. D. Prabhawalkarら⁶³⁾ による報告がある。彼らは、30keVの O_2^+ イオンをAl箔に注入し、その面積抵抗の変化を4探針プローブで測定した結果、注入量が 3×10^{17} ions/cm² に至るまで面積抵抗が上昇することを報告している。しかし、その結果は J. G. Perkinsら^{60)~62)} が報告した

値よりはるかに小さい値である。また、A. D. Yadavら⁶⁴⁾ は、30keVの O_2^+ イオンを $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm² の範囲でAl膜に注入し、電流-電圧特性を測定した結果、 4.9×10^{17} ions/cm² の注入量で抵抗率 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ を得たと報告している。このように、AlへのO注入で形成した Al oxide については、ほぼ文献値並の抵抗値が報告されている。

3.4 化学的特性の改質

イオン注入によるアルミ合金の耐食性改善効果については、数多くの研究が報告されている^{65) ~ 74)}。そのイオン種としては、B, Mo, Cr, N, Ag, Au などが用いられている。中でもMoイオンの注入は、Al素地の孔食を防止する作用があることが示されている⁶⁷⁾。

また、Emmerrichら⁷³⁾ は 7475T651Al合金の応力腐食割れに及ぼすMgイオン注入の効果を検討した結果、Mgイオン注入は応力腐食割れに対して短期間の防止効果があることを報告している。

耐食性以外には耐熱・耐酸化性に及ぼすイオン注入の効果が報告されている。J. W. Chuら^{75), 76)} は2011Al合金の耐酸化性に及ぼす Ti, Cr イオン注入の効果を調べた結果、500℃のアニールで注入したイオンが表面に酸化物を形成し酸化を抑制すると共に、Al合金中のCuは酸化物の直下に偏析することを示した。

3.5 その他

(1) 準結晶相の形成

周期的構造をもつ結晶でもなく、非晶質でもない奇妙な対称性と不規則性を示す構造をもつ物質が最近発見され、準結晶(Quasicrystal)と呼ばれている。イオン注入法においても準結晶の合成が行われている。例えば、Al蒸着膜に直接 Mn^+ イオンを150℃で $\sim 10^{16}$ ions/cm² 注入してAl-Mn準結晶の形成が報告されている^{77), 78)}。

(2) 過飽和固溶体の形成

イオン注入の非平衡を利用してアルミに対して溶解度が少なく、しかも比重、融点などに大きな差があつて合金化できない過飽和固溶体あるいは混合相をつくった例が報告されている。例えば、AlとPbの相互溶解度は極めて小さいが、Alに Pb^+ を打ち込むことによりAl中にPb粒子を分散できる^{77), 79)}。また、Al中の水銀の固体溶解度は極めて低いが、77Kで最大濃度 5at. %のHgをAl単結晶に注入すると、最大 0.8

の高置換率が得られることが示されている⁸⁰⁾。

(3) 発光素子の形成

Alに添加したMnやTbが付活剤として陽極酸化皮膜中に取り込まれると、黄色や緑色のEL（エレクトロルミネッセンス）が得られることが知られている。このことから、イオン注入により付活剤を添加し、アルミ陽極酸化皮膜を利用した発光素子の開発が試みられている^{81)~83)}。

例えば、アルミ板にユーロピウムのような希土類元素を注入し、これを電解液中で陽極酸化を行うと、酸化皮膜形成時に皮膜中を流れるイオン電流がEuイオンを励起して発光する⁸¹⁾。また、バリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜に直接 Eu^{2+} イオンを注入したのち、再陽極酸化させると安定した Eu^{3+} 固有の赤色ELが得られること⁸²⁾、同様に、 Tb^{2+} 、 Tm^{2+} イオン注入で各々緑色、青色のELが得られることが報告されている⁸³⁾。現在は、水溶液中での発光であるが、何らかの方法でドライ状態で発光できれば、新しいディスプレイ素子になりうる可能性がある。

(4) 固体バブルの形成

金属中に Ar, Kr, Xeなどの重い稀ガス原子を注入すると、注入量が多い場合、室温でもこれらが母材金属の結晶にエピタキシャルに稀ガス原子の固体結晶として析出することが知られている⁸⁴⁾。これは、しばしば固体バブルと呼ばれており、数十 kbar の高い圧力状態にある。Al中の稀ガス原子について、析出の初期段階から固体バブル形成までの過程をイオンチャネリング法で調べた研究などがある⁸⁵⁾。

第4節 イオン注入による化合物層の形成

4.1 緒言

半導体への不純物ドーピング法としてのイオン注入の注入量は通常 10^{16} ions/cm² 程度までであり、注入イオンの振舞に対する理論的、実験的考察も主に低濃度注入に対して行われてきた。

非半導体材料へのイオン注入で材料の改質効果が顕著に現れてくるのは、注入量が半導体への場合に比べ2桁以上多くなり、特に金属表層に化合物層を形成させるよ

うな場合には、基板の原子濃度と同等かそれ以上の 10^{18} ions/cm² オーダーの高濃度の注入量を必要とする。そのため、系統的な研究が難しく、これまで研究事例が少なかった。

ところが、イオン注入装置を含めたイオン注入技術の進展に伴い、注入イオンの濃度が基板の濃度を越えるような高濃度注入が可能となってきた。SIMOX (Separation by IMplanted OXigen) と呼ばれる単結晶Si中への埋め込みSiO₂層の形成などがこれに相当する。これは、Siウエハに酸素イオンを高濃度イオン注入し、埋め込み酸化膜を形成して素子分離を行うものである^{86), 87)}。この場合の高濃度酸素注入における理論分布はガウス分布であるが、実験で得られる酸素濃度はSiO₂の化学量論比を大きく越えることはなく台形型分布となる。

ところで、添加するイオンの濃度を基板物質の原子密度に匹敵するか或はそれ以上に増やしていくとどのようなことが起こるだろうか。

高エネルギーイオンを多量に照射すると、固溶度以上の過剰原子の析出、新しい欠陥の発生と共に注入イオン元素と基板物質との反応が生じ、準安定な化合物が合成される。金属基板に N, O, C, B等の非金属元素を注入すると、金属表層に窒化物、酸化物、炭化物、ボウ化物などの化合物層形成が可能となる。

この化合物合成法は、次のような点からイオン注入技術の新しい応用として注目される⁸⁸⁾。

- ① 高エネルギーイオンの持つ運動エネルギーとイオン化した原子の化学的活性な性質は、化合物合成温度を低下させる。高融点材料の合成を低温で可能にし、周囲からのオートドーピングを少なくする。
- ② 熱的合成化合物に遜色のない、良質な合成層が低温で得られる。さらに、熱的合成法では利用できなかった高温領域の化合物の相状態や拡散速度を低温で達成できるため、新しい研究材料を与えてくれる。
- ③ 熱力学的制約なしに、組成の制御された化合物が合成できる。すなわち、熱的に混合できない元素の置換形固溶体、非平衡組成などの新しい準安定相の化合物が合成できる。
- ④ 基板と物理的、化学的性質が全く異なる合金層が、基板表層あるいは内部に埋め込まれた層として得られる。そのため、基板上に薄膜をコーティングする方法に比べ鋭い界面がなく、基板との密着性も良好である。

このように金属への高濃度イオン注入による化合物合成は、半導体Si基板中にOやNイオンを注入して形成する埋め込み絶縁層と同様に、Al材を用いたデバイス化によって、新しい可能性を開くものと考えられる。

4.2 N イオン注入による AlN の形成

AlへのNイオン注入については表1.4 に示すように、本研究以前（表1.4-1）においてもすでに研究が行われており、また本研究後（表1.4-2）も多くの研究が発表されている。

AlへのNイオン注入によるAlNの形成について最初に報告したのは、1973年の日本とロシアの2つのグループであった。しかし、両者の研究結果は異なっていた。

まず、北田ら³⁷⁾（日立中研）は蒸着したAl膜（150nm）に B^+ 、 Ar^+ と共に N^+ を注入し、表面硬度、電気抵抗および内部微細構造の変化について基礎的な検討を行った。このときの N^+ の加速エネルギーは 10~50keV で、注入量は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² であった。イオン注入後のAlの表面硬度、電気抵抗は増加するが、N注入後の内部微細構造を電子線回折で分析した結果、回折像からはAlNの析出物は存在しないと述べた。一方、P.V.Pavlovら⁸⁹⁾ もNaCl基板上に蒸着したAl薄膜へ B^+ 、 C^+ 、 N^+ 、 P^+ 、 As^+ などの種々のイオンを注入して、注入後のAlの結晶構造を電子線回折により分析した。このときの N^+ の加速エネルギーは 40keV で、注入量は $6 \times 10^{16} \sim 6 \times 10^{17}$ ions/cm² であったが、彼らの分析結果では AlN の存在を確認し、しかもそれは非晶質でないと述べた。

その後も Bykovら⁹⁰⁾ は、30keV の N^+ を -100, +100, +200℃の温度で $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/cm² 注入したが、TED分析で AlN は検出されなかったと報告したのに対し、Belyiら^{91), 57)} は 4×10^{17} ions/cm² までの N_2^+ (60 keV) 注入で AlN が形成されることを TED, TEM, IR による分析から示した。

これまでの研究では、AlN の形成に関する検証は電子線回折による分析が中心に行われてきたが、新たに AES, XPS, ELS などの分析手法を駆使した研究が報告されるようになった。LieskeとHezel⁹²⁾、TaylorとRabalais⁹³⁾ らは低エネルギーの窒素イオンを照射したAlの深さ方向に対して、AESスペクトルおよび結合状態を分析し、その形状変化からAlNの形成を明かにした。

分析技術の多様化と共に、注入装置の進歩により高エネルギー化、多量注入化も進んできた。Kidoら⁵⁸⁾ は、700-800keV と高エネルギーの N_2^+ を用いて、ターゲットとして従来の蒸着膜に代わって、バルクのAlシートへの注入を初めて試みた。しかし、 1.2×10^{18} ions/cm² もの窒素をAl板に注入したにもかかわらず、AlNの形成はXRDでは確認できなかった。ところがその後同じグループが、蒸着したAl膜に180 keVの N_2^+ を $4 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ ions/cm² 注入した結果、XRDで AlN の結晶質ピークが検出できたと報告している⁹⁶⁾。

これに対し、Rauschenbachら⁹⁴⁾、および Singhら⁹⁸⁾ は、いずれも 1×10^{18} ions/cm² までの多量注入を行い、AlN の形成を確認したと述べている。Rauschenb

表1.4 -1 Al への N イオン注入例 (本研究以前)

Date	Researchers	Substrate	Ion	Energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Characterization	ref.
1973	Kitada Kamoshita	Al films (150nm)	N ⁺	10-50	1x10 ¹⁵ -1x10 ¹⁷	TED, TEM, Hardness Electrical resistivity	37)
1973	Pavlov et al.		N ⁺	40	6x10 ¹⁶ -6x10 ¹⁷	TED	89)
1975	Bykov et al.	Al films (70-100nm)	N ⁺	30	10 ¹⁵ -10 ¹⁸	TED (-100, +100, +200°C)	90)
1978	Belyi et al.	Al films	N ₂ ⁺	60	5x10 ¹⁶ -5x10 ¹⁷	TED	91)
1979	Belyi et al.	Al films (100, 200nm)	N ₂ ⁺	60	5x10 ¹⁵ -1x10 ¹⁸	TED, IR Electrical resistivity	57)
1981	Lieske Hezel	Al films (1 μm)	N ₂ ⁺	0.5-5		AES, ELS	92)
1981	Taylor Rabalais	Al films (100nm)	N ₂ ⁺	0.3-4	~1x10 ¹⁶	AES, XRD, UPS	93)
1982	Kido et al.	bulk Al Sheets	¹⁵ N ₂ ⁺	700-800	8x10 ¹⁶ -1.2x10 ¹⁸	RBS, XRD, XPS Electrical resistivity	58)
1983	Rauschenbach et al.	Al films (200-4000nm)	N ⁺	50	1x10 ¹⁶ -1x10 ¹⁸	TEM, HVEM	94)
1984	Kimura et al.	Al fillms	N ₂ ⁺	15	5x10 ¹⁷	TEM, TED	95)
1985	Kido et al.	Al films (1.5 μm)	N ₂ ⁺	180	4x10 ¹⁷ -2x10 ¹⁸	RBS, XRD	96)
1985	Anttila et al.	Rolled Al	N ₂ ⁺	300	1.8 x10 ¹⁸	NRB, RBS, Hardness	97)
1986	Singh et al.	Al fillms (250-300nm)	N ₂ ⁺	30-110	10 ¹⁷ -10 ¹⁸	IR, XRD	98)
1986	Boretz et al.	Al films (700nm)	N ₂ ⁺	40	1x10 ¹⁵ -1.5x10 ¹⁷	TEM, TED	99)
1986	Denanot et al.	Imm	N ₂ ⁺	80	10 ¹⁷ -6x10 ¹⁷	TEM	100)
1987	Gautier et al.	Al films	N ⁺	10	~10 ¹⁸	XPS, LEELS	101)
1987	S. Ohira M. Iwaki	Bulk Al Sheets	N ₂ ⁺	50-150	1x10 ¹⁷ -2x10 ¹⁸	AES, XPS, XRD, IR, TEM, TED, Hardness, Resistivity	

表1.4 -2 Al への N イオン注入例 (本研究以後)

Date	Researchers	Substrate	Ion	Energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Characterization	ref.
1988	Chatterjee Batabyal	Al films (35-60nm)	N ₂ ⁺	10-40	8x10 ¹⁷ -1x10 ¹⁸	HVTEM, SAD	102) 103)
1989	Lucas et al.	Al sheet (1mm thick)	¹⁵ N ₂ ⁺	320 200 100	5 x10 ¹⁷ 4.4 x10 ¹⁷ 2.9 x10 ¹⁷	NRA, RBS, SEM	104)
1989	E. Ma et al.	Al disk (4mm thick)	N ⁺ , N ₂ ⁺	100	1x10 ¹⁶ -5x10 ¹⁷	Abrasive wear resistance, XRD, SIMS	52)
1989	McCUNE et al.	Bulk Al	N ⁺ , N ₂ ⁺	50, 100	(1-8)x10 ¹⁷	RBS, PIXE, NRA, AES, TEM, EDXS, EELS	105)
1989	Massiani et al.	Al-Cu alloy	N ⁺	15-80	4.6 x10 ¹⁷	Corrosion behaviour, SEM, AES	106)
1989	Okada et al.	Al based FRM	N ⁺ , N ₂ ⁺	90	2.7 x10 ¹⁷	Friction and wear	51)
1990	Lucas et al.	Bulk Al (2mm)	¹⁵ N ₂ ⁺	100	(1-20)x10 ¹⁷	NRA, RBS, LEEIXS	107)
1990	Rauschenbach et al.	Al films (300-600nm)	N ⁺	50	5x10 ¹⁶ -1x10 ¹⁸	AES, XPS, EELS	108)
1991	Goltsev et al.	Al-Mg alloy	N ₂ ⁺	100	10 ¹⁶ -1.5 x10 ¹⁷	XRD, TEM, SEM Microhardness	53)
1991	Guzman et al.	Al foils (0.5mm)	N ⁺ , N ₂ ⁺	30-120	1x10 ¹⁷ -1x10 ¹⁸	XRD, SEM	109)
1992	Jervis et al.	Pure Al 6061-T6 alloy	N ⁺	200 100	10, 15, 18, 28x10 ¹⁷ 11x10 ¹⁷	RBS Hardness	56)
1993	Lin et al.	Al films (450-1500nm)	N ⁺	200	3.4 x10 ¹⁷ -1.84 x10 ¹⁸	RBS, SIMS, FTIR, XRD Resistance	110)
1994	Lin et al.	Al-0.85%Cu (700nm)	N ⁺	400 350	4.3 x10 ¹⁷ -1.5 x10 ¹⁸	ASR, FTIR, RBS	111)
1994	Calvo et al.	Al-1%Si (1.5 μm thick)	N ₂ ⁺	150	2.5-5 x10 ¹⁷	TEM, SRP, SIMS, XRD, XPS	112)
1996	Lu et al.	Pure Al	N ⁺	200	1, 1.8, 2.8 x10 ¹⁸	RBS, XRD, TED, TEM Electrical Resistivity	113)

achら⁹⁴⁾は TEM と HVEM分析により、また Singhら⁹⁸⁾は IR と XRD分析によるものであった。

その後も、Nイオン注入によるAlNの形成に関しては数多くの研究が報告されている^{99) ~ 113)}。

これまでのイオン注入によるAlNの研究経過からわかるように、ターゲットに用いたAlは蒸着で作製した薄膜で、バルクのAl板へのN注入で結晶質のAlNを形成した例はまだない。バルクのAl板に直接AlNを形成することは以下の点で有利である。すなわち、注入イオンが蒸着膜の構造や密度などに影響されないことや、Al板を用いているため応用が容易なことなどである。

そこで、本研究ではAl材に直接高濃度のNイオンを注入することでAlNの合成を試みた。

4.3 Oイオン注入によるAl₂O₃の形成

AlへのNイオン注入によるAlNの形成と同様に、O注入によるAl₂O₃の形成についても報告されている。AlへのOイオン注入に関して、従来の研究例をまとめた結果を表1.5に示す。初期の研究は、バルクSi中に酸素イオン注入してSiO₂の埋込み絶縁層を形成し、その上部にエピタキシャルSiを成長させて素子を形成する、いわゆるSIMOX (Separation by Implanted Oxygen) 技術の影響を受けて、酸素イオン注入による金属表面の電気的特性の評価が中心であった。

AlへのOイオン注入を最初に報告したのはBalarinら⁵⁹⁾である。彼らはCu, Si, Ta, Alなどの金属膜に0.5~2keVと低エネルギーの酸素イオンをボンバードして埋込み酸化層の形成を行い、その電気的特性を測定した。Alについては、赤外分光などの分析によってAl₂O₃の存在が確認されたが、電気抵抗率は $\sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ と低い値が報告された。その後もPerkinsら^{60) ~ 62), 114)}によって同様な試みがなされ、80keVと本格的なイオン注入領域の加速エネルギーを用いて、蒸着したAl膜に $1.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の酸素を注入した結果、 $\sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ と高い抵抗率が得られ、金属膜への酸素注入は絶縁膜の形成をもたらすと結論づけた。また、注入後の構造についてはTEM, TEDによって分析された。しかし、注入量は高々 $10^{17} \text{ ions/cm}^2$ までで、主に電気的特性の評価が中心であり、注入した酸素の分布に関する分析は行われなかった。

その後、 $10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 台の多量注入が行われるようになった。I.M.Belyiら⁵⁷⁾は、蒸着したAl膜に $1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ のOを注入し、TEDで注入後の構造を分析した結果、Perkinsら^{60) ~ 62), 114)}の結果と同様に非晶質であると述べた。さらに、Chereckdjianら¹¹⁵⁾は $2.3 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ と多量の酸素注入によりAl₂O₃の形成

表1.5 Al への O イオン注入例

Date	Researchers	Substrate	Ion	Energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Characterization	ref.
1969	Balarin et al.	Al films		0.5-2		IR, XRD, EMA Electrical resistivity	59)
1970	Perkins Collins	Al films (200nm)	O ₂ ⁺	50-100	7.5 x10 ¹⁶	Adhesion	60)
1971	Collins Perkins	Al films (200nm)	O ₂ ⁺	30	10 ¹³ -10 ¹⁷	Electrical resistivity	61)
1972	Perkins	Al films (200nm)	O ₂ ⁺	80	~10 ¹⁷	Electrical resistivity	62)
1973	Stroud Perkins	Al films (15nm)	O ₂ ⁺	30		Electrical resistivity TED, TEM, IR	114)
1979	Belyi et al.	Al films (100, 200nm)	O ₂ ⁺	60	5x10 ¹⁵ -1x10 ¹⁸	TED, IR	93)
1984	Chereckdjian Wilson	Al films (250nm)	O ₂ ⁺	50-150	(5-23)x10 ¹⁷	RBS, ESCA, TEM	115)
1985	Musket et al.	Bulk Al	O ₂ ⁺	180	(1-16)x10 ¹⁷	AES, RBS, SEM, TEM	116)
1986	Musket et al.	Bulk Al	O ₂ ⁺	180	(1-16)x10 ¹⁷	TEM, XTEM, XSEM, RBS	117)
1986	Prabhawalkar et al.	Al foil (0.5mm)	O ₂ ⁺	30	(0.5-5)x10 ¹⁷	XPS, Optical micrograph Sheet resistance	63)
1987	S. Ohira M. Iwaki	bulk Al sheets	O ₂ ⁺	150	(1-4)x10 ¹⁸	AES, XRS, XRD, TED, TEM, IR Electrical resistivity Hardness	
1988	Yadav et al.	Al films	O ₂ ⁺	30	5x10 ¹⁶ -5x10 ¹⁷	Electrical resistivity	64)
1989	Pawar et al.	Al foil (0.5mm)	O ₂ ⁺	30	1x10 ¹⁶ -1x10 ¹⁸	XRD, SEM	118)
1990	Bourcier et al.	1.5mm Al	O ₂ ⁺	25-200		RBS, TEM Hardness, shear stress	47) 48)
1991	Follstaedt et al.	Al foil	O ₂ ⁺	50 25	1.5x10 ¹⁷ 5.7x10 ¹⁶	RBS, TEM	49)

を行い、注入した酸素の分布を最初に報告した。彼らは、シリカ上に蒸着したAl膜に最大 2.3×10^{18} ions/cm² のOを注入し、Oの分布をRBSで、結合状態をESCAで分析した。

さらに、Musketら^{116), 117)} はバルクのAl板を用いて 180keV の O₂⁺ イオンを 1.6×10^{18} ions/cm² まで注入し、Al₂O₃の形成を行った。彼らは、注入したOの分布の測定にAESを用い、注入量依存性を報告した。同時に、RBS, SEM, TEM などの各種分析も行い、Al₂O₃の形成機構についても論じた。

その後も、米国Sandia国立研究所のグループから、O注入したAl表層の機械的特性の評価を中心とした報告がある^{47) ~ 49)}。

本研究では、今まで報告された中で注入量が最も多い場合のOの分布、Al₂O₃の形成過程を検討した。

第5節 本研究の目的および構成

5.1 本研究の目的

本研究は、窒素および酸素イオンを注入したアルミニウム基板表面の改質層の形成過程とその微視的、巨視的性質を明らかにすることにより、イオン注入法を用いた金属材料の表面改質法に関する基礎的知見を得ることを目的としたものである。

本研究の目的を以下に示す。

- (1) アルミニウムの新しい表面改質法として、イオン注入技術を用いて高濃度 (10^{18} ions/cm²以上) の窒素および酸素イオンをアルミニウム基板に注入することにより、窒化アルミニウム、および酸化アルミニウムを化合物層として室温で合成する。そのため、注入イオンの加速エネルギー、注入量などを最適化し、形成条件を確立する。
- (2) アルミニウム基板に窒素および酸素イオンを注入したとき、その基板表層に形成される窒化アルミニウム、および酸化アルミニウム化合物層の形成過程や機構を明らかにする。そのため、形成条件に対応した深さ方向の組成分布、結合状態、結晶構造などの微視的構造を各種分析機器を用いて多角的に評価する。
- (3) 工業的利用が容易に行うことができるように、低コストで操作が簡便な質量分

離なしのイオン注入装置を用いて窒素イオン注入した場合についても、同様な評価を行う。これにより、従来の質量分離した場合と比較しながら工業的利用の可能性を検討する。

- (4) アルミニウム基板の表面改質層の巨視的性質として、微小硬度などの機械的特性、および抵抗率、耐圧などの電気的特性をイオン注入条件と対応させながら評価する。これにより、イオン注入により表面改質したアルミニウム材の工業的利用の可能性を検討する。
- (5) イオン注入の応用として、薄膜形成の前処理としてのイオン注入を効果を評価する。薄膜コーティングには基板との密着性に問題があり、またイオン注入には処理層が薄いという欠点がある。両者を複合化させることにより、これらの問題を克服することができるかどうかを検討する。
- (6) AlへのNおよびOイオン注入で作製したAlNおよびAl₂O₃化合物層の熱的安定性を調べるために、注入後に熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価する。
- (7) 従来の熱処理の低温化を目的に、イオンビームによるアニーリングを検討する。イオン注入で作製したAl₂O₃化合物層に、更に高エネルギーのOイオンを通過させて、組成分布、結晶構造、電気的特性の変化を評価する。さらに、イオンビームを単に電気炉アニールの代替でなく、非弾性衝突による結晶性改善の効果についても検討する。

5.2 本研究の構成

以下に、本論文の構成を各章ごとに略述する。

第1章（本章）は本研究の背景、ならびに関連する既往の研究をまとめ、本論文の目的および構成を述べた「序論」である。

第2章は「Nイオン注入によるAlNの作製と微視的性質」と題し、Al基板に高濃度のNイオンを注入したときに作製されたAlNの評価結果と形成機構などを示したものである。まず諸言では、AlNの特性と用途、AlN薄膜の作製法、窒化処理との比較、さらにイオン注入で作製する目的を述べる。次に、イオン注入後の改質層を評価するために行った分析、およびキャラクタリゼーションの手法を紹介する。

Nイオン注入によるAlNの作製は、通常の質量分離した場合と質量分離器なしの2種類の装置を用いて行い、両者を比較した。実験では、AlNの形成を行うための加速

エネルギー、注入量などのイオン注入条件、また注入層の評価するために行った分析の方法とそのときの条件を示す。組成分布、結合状態、結晶構造などを各種分析機器を用いて評価した結果、結晶質のAlNが作製できることを述べる。この結果を基に、注入イオン分布の理論計算との比較、AlNの形成過程、結晶構造などを考察する。

同様に、質量分離しない場合のN注入について評価した結果を述べる。質量分離した場合と同様に、結晶質のAlNが作製できることを各種分析結果から明らかにする。この場合、注入イオン分布を比較すると酸素の混入が少ないことがわかったが、この原因を注入中の雰囲気から考察する。

さらに、注入イオンのエネルギーが結晶成長に及ぼす効果を調べるために、加速エネルギーを変化させて注入を行った結果を述べる。総注入量が同じ場合の注入イオンの加速エネルギーの影響は、単一エネルギーでの注入より、これより高いエネルギーを用いた多重注入の方がAlNの結晶成長が促進されることを示す。これをイオンのエネルギー損失から検討し、非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域でのイオン注入は、結晶化促進効果があることを考察する。

第3章は、「Oイオン注入による Al_2O_3 の作製と微視的性質」と題し、Nイオン注入の場合と同様に、Al基板に高濃度のOイオンを注入したときに作製された Al_2O_3 の評価結果と形成機構などを示したものである。注入層の組成分布、結合状態、結晶構造などを各種分析機器を用いて評価した結果、微結晶の Al_2O_3 がAl基板上に室温で作製できることを述べる。この結果を基に、 Al_2O_3 の形成過程、結晶化の機構などをNイオン注入の場合を比較しながら考察する。

第4章は、「NあるいはOイオン注入したAl表層の巨視的性質」と題し、第2章および第3章で述べたイオン注入で作製したAlNおよび Al_2O_3 の巨視的性質として、機械的特性、および電気的特性を調べた結果を述べたものである。まず、機械的特性の緒言では従来のイオン注入層の硬度測定の問題点をあげ、本研究で用いた評価方法について説明する。実験結果では、硬度変化に及ぼすイオン注入量依存性、イオン種依存性を示し、イオン注入によるAl表面硬化の機構を検討する。

次に、電気的特性としては測定方法を説明した後、抵抗率、耐圧のイオン注入量依存性、イオン種依存性を示す。さらに、電気的特性として絶縁層を流れる電気伝導機構を検討する。

第5章は、「Aへの薄膜コーティングの前処理としてのNイオン注入」と題し、イオン注入を薄膜形成に応用した場合の効果を示したものである。Al基板にAlN膜をコーティングする際、予めイオン注入処理を行ったAl基板上にAlN膜をコーティング

すると、AlN膜を単独でコーティングした場合より基板との密着性、耐摩耗性、電気的特性などが改善されることを各種評価結果から明かにする。また、この材料の結晶構造や界面の組成分布を分析した結果、イオン注入した基板からコーティング膜まで組成が傾斜したいわゆる傾斜機能材料になり、AlNの結晶化が促進されることが分かり、これが機能性向上の原因となることを考察する。

第6章は、「イオン注入したAlの熱処理とイオンビームによるアニーリング」と題し、まずイオン注入したAlの熱処理では、AlへのNおよびOイオン注入で作製したAlNおよびAl₂O₃化合物層の熱的安定性を調べるために、注入後300℃までの熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価した結果を述べる。その結果、AlNおよびAl₂O₃は熱的に安定で、構造変化や注入元素の外部への散逸はないことを明かにする。

イオンビームによるアニーリングでは、イオンビームを熱源として応用した場合について述べる。AlにOイオン注入して作製したAl₂O₃に、更に高エネルギーのOイオンを通過させ、この後の組成分布、結晶構造、電気的特性の変化を調べた結果を示す。その結果、追加注入すると、これがアニーリング作用をして電気的特性を改善し、熱処理と同じ効果があることを明らかにする。イオンビームを単に電気炉アニールの代替でなく、非弾性衝突による結晶性改善に効果があることも考察する。

第7章「結論」は、第6章までの結果を総括し、一連の研究で得られた知見についての結論、およびその意義を述べる。

最後に、これまでの研究業績を列記し、本論文を結ぶ。

第1章の参考文献

- 1) 小川正巳：日経産業シリーズ『アルミ』，日本経済新聞社(1990)。
- 2) 神尾彰彦：『アルミニウム新時代』，工業調査会(1993)。
- 3) 日本軽金属：『アルミニウムハンドブック』，軽金属協会(1978)。
- 4) 小林藤次郎：『アルミニウムのおはなし』，日本規格協会(1985)。
- 5) 高井 治他：『アルミニウムのドライ表面処理』，軽金属学会(1986)。
- 6) 田畑三郎，黄 燕清 編著：『真空技術による高機能コーティング』，日刊工業新聞社(1987)。
- 7) 精密工学会表面改質に関する調査研究分科会編：『表面改質技術ドライプロセスとその応用』，日刊工業新聞社(1988)。
- 8) 堂山昌男，高井 治 編集：『表面改質ハンドブック』，サイエンスフォーラム(1991)。
- 9) 日本学術振興会第132委員会編：『電子・イオンビームハンドブック 第2版』，日刊工業新聞社(1986)。
- 10) 明石和夫，服部秀三，松本 修編：『光・プラズマプロセッシング』，日刊工業新聞社(1986)。
- 11) 軽金属学会研究委員会：『アルミニウムの機能皮膜とその応用』，(1985.11)。
- 12) 内山利光，磯山永三，大塚達雄：『アルミニウムの表面処理』，軽金属，30 (1980) 592。
- 13) 高木俊宣：特集『イオン工学的表面処理技術』，エレクトロニクス，18, No. 11 (1973) 1265。
- 14) 岩木正哉：『イオン注入による表面改質』，応用物理，53 (1984) 700。
- 15) 斉藤一男：『金属材料へのイオン注入』，金属表面技術，39 (1988) 563。
- 16) 難波 進編：『イオン注入技術』，工業調査会(1975)。
- 17) 吉田清太，難波 進，岩木正哉 監修：『イオン注入表面改質技術』，サイエンスフォーラム(1987)。
- 18) 布施玄秀，平尾 孝：『ここまで来たイオン注入技術』，工業調査会(1991)。
- 19) N.E.W.Hartley, Inst. Phys. Conf. Ser., 28 (1976) 210。
- 20) G.Dearnaley and N.E.W. Hartley, Proc. 4th. Conf. on Scientific and Industrial Applications of Small Accelerators, Denton, 1975 (1976) 20。
- 21) 佐藤 守：『新しい表面機能を作るイオンビーム』，表面，23 (1985) 127。
- 22) 岩木正哉：『イオン注入を用いた機能材料』，機能材料，No. 3 (1986) 5。
- 23) P.Sioshansi, Thin Solid Films, 118 (1984) 61。
- 24) P.Sioshansi, Nucl. Instr. and Meth., B19/20 (1987) 204。
- 25) 清水重雄：『イオンビーム応用技術』，シーエムシー社(1989)。
- 26) 斉藤一男：『イオン注入法で表面はどこまで変わる』，表面，22 (1984) 361。
- 27) P.A. Thackeray and R.S. Nelson: "The Formation of Precipitate Phases in Aluminium by Ion Implantation", Phil. Mag. 19 (1969) 169。
- 28) 高橋勝緒：『イオン注入した金属表層の電気化学的性質』，金属表面技術，34 (1983) 198。
- 29) 高橋勝緒：『イオン注入法を用いた金属表層の改質』，表面，21 (1983) 587。
- 30) 『アルミニウム表面技術便覧』，軽金属出版(1980)。
- 31) 山中久彦：『イオン窒化法』，日刊工業新聞社(1976)。
- 32) イオン窒化研究会：『イオン／プラズマ窒化法』，日本電子工業(1992)。
- 33) T. Jung: "KINETICS AND MECHANISM OF PLASMA NITRIDATION OF THIN ALUMINIUM FILMS", Phys. stat. sol., 93 (1986) 479。
- 34) 太刀川英男，藤田浩紀，中村元志，新井透：『アルミニウムのイオン窒化に関する研究』，金属表面技術，39 (1988) 393。
- 35) D.M.Hulett and M.A.Taylor: "Ion Nitriding and Ion Implantation: A Comparison", Met. Prog., (1985) 18。
- 36) A.H.Deutchman, R.J.Partyka, C.Lewis: "Ion Nitriding and Nitrogen Ion Implantation: Process Characteristics and Comparisons", Industrial Heating, Jan. (1990) 32。
- 37) 北田正弘，鴨下源一：『B, NおよびArイオンを打込んだAlの性質について』，日本金属学会誌，37 (1973) 1284。
- 38) P.B. Madakson and G. Dearnaley: "THE EFFECT OF Cu IMPLANTATION ON THE HARDNESS, FRICTION AND WEAR OF Al", Proc. Int'l Ion Engineering Congress - ISIAT'83 & IPAT'83, Kyoto (1983) 1805。
- 39) P.B. Madakson: "Effect of implantation dose on the hardness, friction, and wear of Sb-implanted Al", J. Appl. Phys., 55 (1984) 3308。

- 40) P.B. Madakson: "THE MECHANICAL PROPERTIES OF Si^+ and Pb^+ IMPLANTED Al", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 27 (1984) 643.
- 41) P.B. Madakson and A.A. Smith: "FRICTION AND WEAR OF IMPLANTED ALUMINIUM", Nucl. Instr. and Meth., 209/210 (1983) 983.
- 42) P.B. Madakson: "Surface stress and the hardness of ion implanted aluminium", J. Phys. D: Appl. Phys., 18 (1985) 531.
- 43) A. Singh, M. Fiset, R. Lapointe and E.J. Knystautas: "SURFACE MICROHARDENING IN A LITHIUM IMPLANTED ALUMINIUM ALLOY", Scr. Metall. 18 (1984) 995.
- 44) M. Nunogaki, Y. Kuratomi, Y. Fujisawa and K. Miyazaki: "Hardness change of aluminum by Ni- and Ti-ions implantation", Proc. 11th Symp. ISIAT'87. Tokyo (1987) 645.
- 45) 平野元久, 三宅正二郎: "Al-Na合金の凝着力に関する研究(第2報)", トライボロジスト, 34 (1989) 273.
- 46) A.K. Goel, N.D. Sharma, R.K. Mohindra, S. Aggarwal and P.K. Ghosh: "Surface microhardening in argon-implanted aluminium", Thin Solid Films, 196 (1991) 223.
- 47) R.J. Bourcier, S.M. Myers, and D.H. Polonis: "THE MECHANICAL RESPONSE OF ALUMINUM IMPLANTED WITH OXYGEN IONS", Nucl. Instr. and Meth., B44 (1990) 278.
- 48) R.J. Bourcier, D.M. Follstaedt, M.T. Dugger, S.M. Myers: "Mechanical characterization of several ion-implanted alloys: nanoindentation testing, wear testing and finite element modeling", Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991) 905.
- 49) D.M. Follstaedt, S.M. Myers, and R.J. Bourcier: "Microstructures of cubic Al_2O_3 precipitates in oxygen-implanted aluminum", Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991) 909.
- 50) 岩本謙一, 九里聖敏, 西浦徹也, 片桐一宗, 西嶋茂宏, 岡田東一: "窒素イオン注入による SiC ウィスカー強化 Al 合金の表層改質", 金属表面技術, 39 (1988) 661.
- 51) T. Okada, T. Nishimura, K. Katagiri, S. Nishijima, K. Iwamoto, M. Kunori and A. Kobashi: "FRICTION AND WEAR OF NITROGEN IMPLANTED ALUMINUM ALLOY BASED FRM", Nucl. Instr. and Meth., B37/38 (1989) 724.
- 52) E. Ma, J.J. Li and H.D. Li: "ABRASIVE WEAR STUDIES OF NITROGEN-IMPLANTED ALUMINIUM AND TITANIUM", Surf. Coat. Technol., 37 (1989) 31.
- 53) V.P. Goltsev, V.V. Khodasevich, G.H. Choi and V.V. Uglov: "Ion induced changes of physical-mechanical properties in Al alloys", Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991) 930.
- 54) I. Kanno, K. Nomoto, S. Nishijima, T. Nishimura, T. Okada, K. Katagiri, H. Mori and K. Iwamoto: "Tribological properties of aluminum modified with nitrogen ion implantation and plasma treatment", Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991) 920.
- 55) K. Nomoto, S. Nishijima, K. Katagiri, M. Nunogaki, T. Nishimura, T. Okada, H. Mori and K. Iwamoto: "Effects of ion implantation and plasma treatment on tribological properties of aluminum and Al-Mg alloy", Surf. Coat. Technol., 51 (1992) 157.
- 56) T.R. Jervis, H.-L. Lu and J.R. Tesmer: "Effect of nitrogen implantation on the surface hardness of pure aluminum and alloy materials", Nucl. Instr. and Meth., B72 (1992) 59.
- 57) I.M. Belyi, F.F. Komarov, E.G. Openchuk, and S.Yu. Shiryayev: "Structural and phase change in aluminum films during bombardment with nitrogen and oxygen ions", Sov. Phys. Crystallogr., 24 (1979) 233.
- 58) Y. Kido, M. Kakeno, K. Yamada, T. Hioki, J. Kawamoto and M. Tada: "Characterization of aluminium nitride layers formed directly by 700-800 keV $^{15}\text{N}_2^+$ implantation into aluminium", J. Phys. D: Appl. Phys., 15 (1982) 2067.
- 59) M. Balarin, G. Otto, I. Storbeck, M. Schenk and H. Wagner: "ISOLATING SURFACE LAYERS ON METALLIC CONDUCTORS PRODUCED BY ION BOMBARDMENT", Thin Solid Films, 4 (1969) 255.
- 60) J.G. Perkins, and L.E. Collins: "RESISTIVE LAYERS FORMED BY ION IMPLANTATION INTO METAL FILMS", Thin Solid Films, 5 (1970) R59.
- 61) L.E. Collins, P.A. Oconnell, J.G. Perkins, F.R. Pontet, and P.T. Stroud: "EFFECTS PRODUCED BY ION BOMBARDMENT AND IMPLANTATION INTO THIN FILMS AND SURFACES", Nucl. Instr. and Meth., 92 (1971) 455.
- 62) J.G. Perkins: "CONDUCTION IN METAL OXIDE THIN FILMS FORMED BY OXYGEN ION IMPLANTATION", Thin Solid Films, 9 (1972) 257.
- 63) P.D. Prabhawalkar, P.M. Raole, D.C. Kothari, P.S. Pawar, and S.V. Gogawale: "STUDY OF

- GRADUAL CONVERSION OF Al TO INSULATOR BY OXYGEN IMPLANTATION", *Radiat. Eff.* 99 (1986) 143.
- 64) A.D. Yadav, and S.M. Bhatia: "Electrical characteristics of ion-beam-synthesized aluminium oxide layers", *Thin Solid Films*, 163 (1988) 317.
 - 65) C.Towler, R.A.Collins, G.Dearnaley: "IMPURITY EFFECTS ON THE CORROSION OF ALUMINIUM", *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975) 520.
 - 66) A.H.Al-Saffsr, V.Ashworth, A.K.O.Bairamov, D.J.Chivers, W.A.Grant and R.P.M.Procter: "THE EFFECT OF MOLYBDENUM ION IMPLANTATION ON THE GENERAL AND PITTING CORROSION BEHAVIOUR OF PURE ALUMINIUM AND A HIGH STRENGTH ALUMINIUM ALLOY", *Corrs. Sci.*, 20 (1980) 127.
 - 67) M.V.Zeller and J.A.Kargol: "SURFACE ANALYSIS STUDIES ON THE CORROSION RESISTANCE OF Mo IMPLANTED Al ALLOYS", *Appl. Surf. Sci.*, 18 (1984) 63.
 - 68) G.K.Wolf and H.Buhl: "STRESS CORROSION CRACKING OF SILVER-BOMBARDED ALUMINIUM ALLOYS", *Mater. Sci. Eng.*, 69 (1985) 317.
 - 69) P.M.Natishan, E.McCafferty and G.K.Hubler: "SURFACE CHARGE CONSIDERATIONS IN THE PITTING OF ION-IMPLANTED ALUMINUM", *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 321.
 - 70) P.M. Natishan, E. McCafferty, and G.K. Hubler: "LOCALIZED CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM SURFACE ALLOYS PRODUCED BY ION IMPLANTATION AND ION BEAM MIXING", *Mater. Sci. Eng.*, A116 (1989) 41.
 - 71) J.M.Williams, A.Gonzales, J.Quintana, I.-S.Lee, R.A.Buchanan, F.C.Burns, M.Levy, R.J.Culbertson, and J.R.Treglio: "ION IMPLANTATION FOR CORROSION INHIBITION OF ALUMINUM ALLOYS IN SALINE MEDIA", *Nucl. Instr. Meth.*, B59/60 (1991) 845.
 - 72) J.C.S. Fernandes and M.G.S. Ferreira: "CORROSION BEHAVIOUR OF TUNGSTEN-IMPLANTED ALLUMINIUM IN CARBONATE AND SULPHATE SOLUTIONS", *Surf.Coat.Technol.*, 56(1992)75.
 - 73) R.Emmerich, G.K.Wolf, H.Buhl, and R.Braun: "THE INFLUENCE OF ION-INDUCED SURFACE MODIFICATION ON STRESS CORROSION CRACKING OF ALLUMINIUM ALLOYS", *Surf. Coat. Technol.*, 66 (1994) 436.
 - 74) P.P.Smith, R.A.Buchanan and J.M.Williams: "TUNGSTEN ION IMPLANTATION OF ALLUMINUM FOR IMPROVED RESISTANCE TO PITTING CORROSION - ELECTROCHEMICAL TESTING RESULTS", *Scr. Metall. Mater.*, 32 (1995) 2021.
 - 75) J.W.Chu, N.Dytlewski, P.J.Evans and D.K.Sood: "HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF ION IMPLANTED 2011 ALUMINIUM ALLOY", *Nucl. Instr. Meth.*, B80/81 (1993) 289.
 - 76) J.W.Chu, P.J.Evans and D.K.Sood: "THERMALLY INDUCED SOLUTE MIGRATION IN 2011 Al ALLOY IMPLANTED WITH Ti, Cr, OR Al IONS", *J. Mater. Res.*, 11 (1996) 1683.
 - 77) J.D. Budai and M.J.Aziz: "FORMATION OF ICOSAHEDRAL Al-Mn BY ION IMPLANTATION INTO ORIENTED CRYSTALLINE FILMS", *Phys. Rev.*, B33 (1986) 2876.
 - 78) J.M.G.J.de Bakker and E.H.du M.van Voorthuysen: "ICOSAHEDRAL PHASE FORMATION IN Al-Mn ALLOYS PRODUCED BY MEANS OF SIMULTANEOUS VAPOUR DEPOSITION AND ION IMPLANTATION", *Scripta Met.*, 24 (1992) 1205.
 - 79) K.K.Bourdelle, A.Johansen, B.Schmidt, H.H.Andersen, E.Johnson, L.S.-Kristensen, S.Steenstrup and L.Yu: "EVOLUTION OF LEAD PRECIPITATES IN ION IMPLANTED ALUMINIUM", *Nucl. Instr. Meth.*, B80/81 (1993) 317.
 - 80) I. Khubeis and O. Meyer: "MERCURY IMPLANTED INTO ALUMINIUM: TEMPERATURE AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE SUBSTITUTIONAL COMPONENT", *Nucl. Instr. Meth.*, B80/81 (1993) 184.
 - 81) M. Katuno, S. Morisaki and N. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25(1986) 1262.
 - 82) 前野智和, 谷崎良之, 森崎重喜: "バリエー型アルミニウム陽極酸化皮膜への Euイオン注入とエレクトロルミネセンス", *表面技術*, 47 (1996) 1070.
 - 83) 前野智和, 伊藤 寿, 谷崎良之, 森崎重喜, 水木一成: "Tb²⁺ および Tm²⁺ イオン注入したバリエー型アルミニウム陽極酸化皮膜からのエレクトロルミネセンス", *表面技術*, 47 (1996) 1082.
 - 84) A.vom Felde, J.Fink, Th.M.-Heinzerling, J.Pflugger, B.Scheerer, G.Linker and D.Kaletta: "PRESSURE OF NEON, ARGON, AND XENON BUBBLES IN ALUMINUM", *Phys.Rev.Lett.* 53 (1984) 922.
 - 85) E.Yagi, M.Iwaki, K.Tanaka, I.Hashimoto and H.Yamaguchi, *Nucl. Instr. Meth.*, B33 (1988) 724.
 - 86) M.Watanabe and A.Tooi: "Formation of SiO₂ Films by Oxygen-Ion Bombardment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5 (1966) 737.

- 87) K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi: "C.M.O.S. DEVICES FABRICATED ON BURIED SiO_2 LAYERS FORMED BY OXYGEN IMPLANTATION INTO SILICON", *Electron. Lett.*, 14 (1978) 593.
- 88) 木村忠正: "イオン打ち込みによる化合物薄膜の合成", *応用物理*, 50 (1981) 631.
- 89) P.V. Pavlov, E.I. Zorin, D.I. Tetelbaum, V.P. Lesnikov, G.M. Ryzhkov, and A.V. Pavlov: "Phase Transformations at Bombardment of Al and Fe Polycrystalline Films with B^+ , C^+ , N^+ , P^+ , and As^+ Ions", *phys. stat. sol. (a)*, 19 (1973) 373.
- 90) V.N. Bykov, V.A. Troyan, G.G. Zdorovtseva and V.S. Khaimovich: "Phase Transformations at Bombardment of Thin Films with Ions", *phys. stat. sol. (a)*, 32 (1975) 53.
- 91) I.M. Belyi, F.F. Komarov, V.S. Tishkov, and V.M. Yankovskii: "Formation of Chemical Compounds by Ion Bombardment of Thin Transition Metal Films", *phys. stat. sol. (a)*, 45 (1978) 343.
- 92) N. Lieske and R. Hezel: "Formation of Al-nitride films at room temperature by nitrogen ion implantation into aluminum", *J. Appl. Phys.*, 52(1981) 5806.
- 93) J.A. Taylor and J.W. Rabalais: "Reaction of N_2^+ beams with aluminum surfaces", *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 1735.
- 94) B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter: "FORMATION OF AlN BY NITROGEN ION IMPLANTATION", *Thin Solid Films*, 109 (1983) 37.
- 95) K. Kimura, Y. Onitsuka, K. Nakanishi and M. Mannami: "Formation of Aluminium Nitride by Nitrogen Ion Implantation in Aluminium Single Crystal", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23 (1984) 1145.
- 96) Y. Kido, M. Kakeno, K. Yamada, J. Kawamoto, H. Ohsawa and T. Kawakami: "ANALYSIS OF ION-IMPLANTED SURFACE AND INTERFACE STRUCTURES BY COMPUTER-SIMULATED BACKSCATTERING SPECTRA", *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 3044.
- 97) A. Anttila, J. Keinonen, M. Uhrmacher and S. Vahvaselka: "Nitrogen implantation of metals", *J. Appl. Phys.*, 57 (1985) 1423.
- 98) A. Singh, R.A. Lessard, and E.J. Knystautas: "IR AND X-RAY STUDIES OF ION-BEAM-SYNTHESIZED ALUMINIUM NITRIDE FILMS", *Thin Solid Films*, 138 (1986) 79.
- 99) A.A. Boretz, F.F. Komarov, V.V. Pilko, and S.Yu. Shiryaev: "STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN THIN Al LAYERS IMPLANTED WITH CHEMICALLY ACTIVE IMPURITY IONS", *Radiat. Eff. Lett.*, 87 (1986) 163.
- 100) M.F. Denanot, J. Delafond and J. Grilhe: "Formation of an AlN Continuous Layer by Nitrogen Ion Implantation in Aluminium Alloys", *Radiat. Eff.* 88 (1986) 145.
- 101) M. Gautier, J.P. Duraud and C. Le Gressus: "Electronic structure of an AlN film produced by ion implantation, studied by electron spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 574.
- 102) P. Chatterjee and A.K. Batabyal: "FORMATION OF GLASSY FILMS OF Fe, Al AND Ni BY N_2^+ ION IMPLANTATION", *J. Non-Cryst. Sol.*, 103 (1988) 14.
- 103) P. Chatterjee and A.K. Batabyal: "CHEMICAL EFFECT OF N_2^+ IMPLANTATION INTO IRON, NICKEL AND ALUMINIUM THIN FILMS", *Thin Solid Films*, 169 (1989) 79.
- 104) S. Lucas, F. Bodart, G. Terwagne, G. Sorensen and H. Jensen: "Modification by Rare Gas Bombardment of Aluminium Nitride Formed by Direct Implantation", *Mater. Sci. Eng.*, B2 (1989) 183.
- 105) R.C. McCune, W.T. Donlon, H.K. Plummer, J.L. Toth and F.W. Kunz: "CHARACTERIZATION OF SURFACE LAYERS PRODUCED BY ION IMPLANTATION OF NITROGEN IN BULK ALUMINUM", *Thin Solid Films*, 168 (1989) 263.
- 106) Y. Massiani, J.P. Crousier, L. Fedrizzi, S. Gialanella and P.L. Bonora: "ELECTROCHEMICAL STUDY OF MULTIPLE-ENERGY NITROGEN-ION-IMPLANTED ALUMINIUM ALLOYS", *Mater. Sci. Eng.*, A116 (1989) 53.
- 107) S. Lucas, G. Terwagne and F. Bodart: "TEMPERATURE AND DOSE DEPENDENCES OF NITROGEN IMPLANTATION INTO ALUMINIUM", *Nucl. Instr. and Meth.*, B50 (1990) 401.
- 108) B. Rauschenbach, K. Breuer and G. Leonhardt: "CHARACTERIZATION OF NITROGEN-ION-IMPLANTED ALUMINIUM", *Nucl. Instr. and Meth.*, B47 (1990) 396.
- 109) L. Guzman, D.C. Kothari, E. Voltolini, P.M. Raole and F. Ferrani: "XRD and SEM studies of nitrogen implanted aluminium", *High Performance Films and Coatings*, edited by P. Vincenzini (1991) 565.
- 110) C. Lin, P.L.F. Hemment, A. Nejim, J.P. Zhang, J. Li and S. Zou: "Insulator structures

- obtained by high dose nitrogen implantation into aluminum on silicon", Nucl. Instr. and Meth., B74 (1993) 206.
- 111) C. Lin, P.L.F. Hemment, J. Li, and S. Zou: "FORMATION OF ALUMINIUM NITRIDE AND SEGREGATION OF Cu IMPURITY ATOMS IN ALUMINIUM IMPLANTED BY HIGH DOSE NITROGEN IONS", Nucl. Instr. and Meth., B84 (1994) 208.
 - 112) L. Calvo, A.P-Rodriguez, A.R-Rodriguez, J.R.Morante and J.Montserrat: "STRUCTURAL ANALYSIS OF BURIED AlN THIN FILMS FORMED BY NITROGEN IMPLANTATION INTO MICRO-ELECTRONICS GRADE ALUMINIUM", Nucl. Instr. and Meth., B84 (1994) 214.
 - 113) H.L.Lu, W.F.Sommer, M.J.Borden, J.R.Tesmer and X.D.Wu: "THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF A BURIED AlN LAYER PRODUCED BY NITROGEN IMPLANTATION INTO PURE ALUMINUM", Thin Solid Films, 289 (1996) 17.
 - 114) P.T. Stroud, H.M. Lindsay, and J.G. Perkins: "Some preliminary studies of the structure of ion bombarded thin films", Vacuum, 23 (1973) 125.
 - 115) S.Chereckdjian and I.H.Wilson: "SYNTHESIS OF Al_2O_3 BY ION IMPLANTATION OF OXYGEN INTO ALUMINIUM", Nucl. Instr. and Meth., B1 (1984) 258.
 - 116) R.G.Musket, D.W.Brown and H.C.Hayden: "FORMATION OF SUBSURFACE Al_2O_3 LAYERS IN ALUMINUM BY OXYGEN ION IMPLANTATION", Nucl. Instr. and Meth., B7/8 (1985) 31.
 - 117) R.G. Musket, D.W. Brown, and R.F. Pinizzotto: "Evidence for oxygen bubbles in subsurface Al_2O_3 layers formed in aluminum by oxygen implantation", Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 379.
 - 118) P.S.Pawar, D.C.Kothari, A.M.Narsale, P.M.Raole, S.V.Gogawale, L.Guzman, S.Girardi, M.Dapor, M.Anderle and R.Canteri: "STRUCTURAL INVESTIGATION OF Al_2O_3 FORMED BY ION IMPLANTATION AT VARIOUS DOSES", Nucl. Instr. and Meth., B39 (1989) 670.
 - 119) S.M.Myers and D.M. Follstaedt: "Deuterium interactions with ion-implanted oxygen in aluminum", J. Appl. Phys., 63 (1988) 1942.

第2章 N イオン注入による AlN の作製 と微視的性質

第1節 緒言

本章の第1節では、まず材料としてのAlNの特性を紹介し、その薄膜の作製法、および従来からのアルミニウム表面の窒化処理方法について述べる。そして、イオン注入により AlN を形成する目的を示す。

1.1 AlN の特性と用途

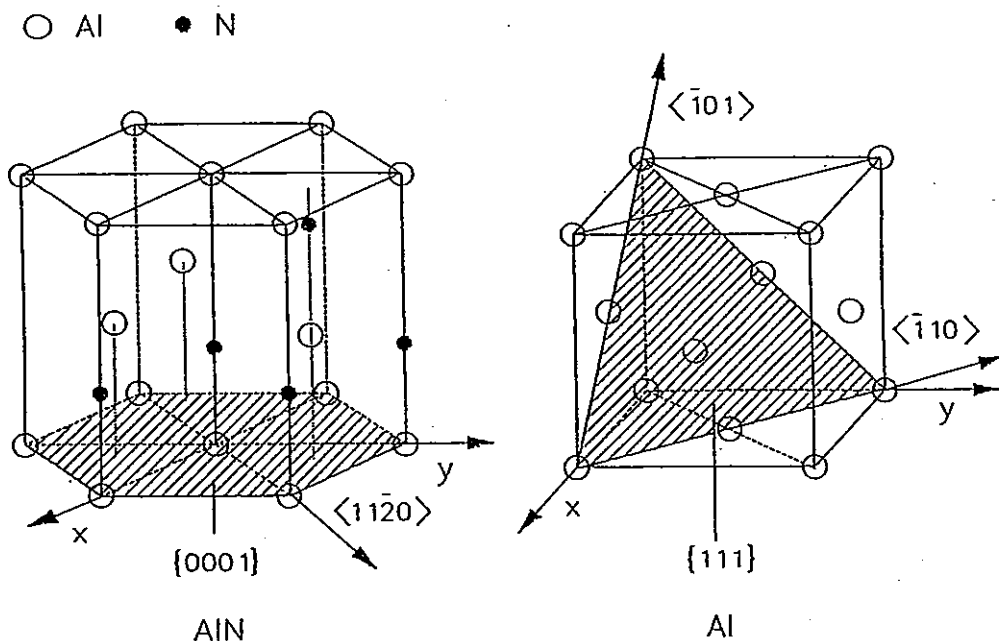
AlN は六方晶系に属するIII-V族化合物の一つで、電氣的に高絶縁性、熱的に高熱伝導性、比較的大きな圧電効果を示すなどの優れた特性を有し、また化学的にも安定で耐熱性、耐食性がよいことから、近年電子材料として注目されている物質である^{1)~5)}。AlNの主な材料物性を表2.1 に示すが、物理的、化学的、電氣的、熱的、光学的にどれをとっても興味深い材料特性を持っていることがわかる。さらに、機械的特性をみると、その硬さが Hv1000 以上と高いことから耐摩耗性材料としても期待できる。従って、これらの各特性を生かした様々な用途が検討されている。

AlN材料一般の用途についてみると、まずセラミックス焼結体では高温ガスタービン部品、ホットプレス用治具、Al, Au等の蒸着用容器、熱交換器用材料など構造材料分野への用途開発が試みられている。これらは、主に耐熱性、耐食性に優れた特性を利用したものである。また、機能材料としては Al_2O_3 に比べ高い熱伝導率をもつことから、放熱性に優れたIC基板用電子材料として実用化されている。

一方、AlN薄膜に関する研究も盛んに行われている。これは、AlNの電氣的、光学的、圧電的特性によるもので、この特性を活かして弾性表面波 (SAW) デバイス⁶⁾、⁷⁾、GaAs用表面パッシベーション膜⁸⁾、⁹⁾、光学素子など各種機能膜としての応用が期待されているからである。

表 2.1 AlN の材料物性

分 子 量	40.988
密 度	3.260 g/cm ³
結 晶 系	六方晶系 (hexagonal)
結 晶 構 造	ウルツ鉱型 (Wurtzite)
空 間 群	P6 ₃ mc
格 子 定 数	a = 0.3311nm c = 0.498 nm
結 合 性	0.43 (Pauling) (完全共有性 1.0, 完全イオン性)
熱膨張係数	a // 4.15 x10 ⁻⁶ /K c // 4.15 x10 ⁻⁶ /K (単結晶) 4.9 x10 ⁻⁶ /K (セラミックス)
熱 伝 導 率	320 W/mK (理論値)
生 成 熱	76.4 kcal/mol
融 点	3,300 K (10 ⁵ bar)
分 解 温 度	2,790 K
解 離 圧	5 x10 ⁻¹⁰ mmHg (1400 K) 5 x10 ⁻⁴ mmHg (1900 K)
比 抵 抗	10 ¹⁴ Ω·cm
比 誘 電 率	8.7 ~ 8.9 (1MHz)
破壊電界電圧	3 x10 ⁶ V/cm
伝 搬 速 度	6,100 m/sec (単結晶)
電気機械結合係 数	0.75 % (500 MHz) (薄膜 1 μm) ~0.2 (単結晶) (c軸)
禁 制 帯 幅	6.2 eV
耐 食 性	・ 熱リン酸以外の酸にはエッチングされない ・ Cu, Au, Fe, Alの溶融金属に侵されない ・ Mo, W, C と1800℃で反応しない



1.2 AlN 薄膜の作製法

AlN薄膜の作製に関しては、化学的平衡状態を主体とした CVD法^{10) ~ 12)}、有機金属熱分解気相成長法 (MOCVD)^{13) ~ 15)}や、反応性蒸着法¹⁷⁾、反応性分子線エピタキシャル法 (MBE)^{18)・19)}、反応性スパッタリング法^{20) ~ 24)}、イオンプレーティング法^{25) ~ 27)}などにより種々の検討がされている。基板にはサファイア、Si、SiCなどを用い、基板温度が1000℃以上でエピタキシャル成長したAlN単結晶膜が得られたことが報告されている。しかし、析出反応に1000℃以上とかなりの高温を要するために、基板材料に制限が受ける。これまでのところ、サファイアを基板とした場合に比較的結晶性のよいAlN単結晶薄膜が得られ、Si基板の場合には多少結晶性が劣る傾向がある。

AlN単結晶膜を最初に作製したのは Chuら²⁸⁾で、塩化アルミニウムとアンモニアの混合ガスによる気相成長法 (CVD) によって、1200~1250℃のSiC基板上に作製した。AlNのCVDでは、Al-HCl-NH₃系、AlCl₃-NH₃系¹¹⁾、AlBr₃-NH₃系¹²⁾などのハロゲン化合物が用いられている。一方、MOCVD法ではトリメチルアルミニウム (TMA, (CH₃)₃Al) とNH₃を用いてサファイアやSi基板上にAlN単結晶薄膜の作製が行われている。いずれの基板の場合も、1200~1260℃でAlN単結晶薄膜が成長するが、成長速度の大きさは通常のCVD法に比べて小さい。

反応性MBE法は、NH₃中でAlを分子線として蒸発させる方法で、基板温度1000~1200℃でサファイアやSi基板上に通常のCVD法による結晶と同様のAlN単結晶薄膜が得られている¹⁸⁾。

反応性スパッタリング法では、1200℃のNH₃中でサファイア上にAlN単結晶薄膜が得られている²⁰⁾。また、Ar+N₂中での反応性スパッタリング法では、500℃以下でサファイア上に単結晶薄膜が成長し²¹⁾、ガラス上へは100℃以下でもc軸配向の多結晶膜が成長している^{21)・22)}。

イオンプレーティング法では、1000℃でSiやスピネル上にAlN単結晶薄膜が作製されている²⁵⁾。

このように、従来からの製法では基板温度が高く、アルミニウム表面の改質法としては不適である。これに対し、最近では低温での製膜を行うためイオンビームを利用した研究が多くなってきた。イオンビームスパッタリング^{29)・30)}、イオンビームデポジション法^{31)・32)}、クラスターイオンイオン蒸着法^{33)・34)}やイオン照射と真空蒸着を同時に行ったイオンビーム支援蒸着法 (IVD)^{35) ~ 37)}などにより結晶性のよい AlN 膜が得られている。この方法の特徴は、イオンのもつ電氣的エネルギーとイオン自身のもつ化学的に活性な性質を利用していることである。

1.3 アルミニウム表面の窒化

AlN薄膜を気相中で形成する方法を述べたが、アルミニウムと窒素ガスとの直接窒化反応によるAlNの生成に関しては、A. Geuther³⁸⁾ 以来古くから多くの研究が進められてきた。しかし、窒化反応における反応温度は各研究者によって異なった値が報告されており、A. Geuther³⁸⁾ や R. Rey³⁹⁾ によれば700℃、J. Wolf⁴⁰⁾ によれば720～740℃、F. Fichter⁴¹⁾ や M. D. Wolk⁴²⁾ によれば820℃といずれも700～820℃と高い温度での研究が多く、Alの融点660℃以下で窒化に成功した例は少ない。

プロセス温度の低温化のために、プラズマを利用したグロー放電法によるアルミニウム表面の窒化に関する表面処理法が試みられた^{43)～49)}。上村は真空度が 10^{-9} Torr台の超高真空装置でAlの蒸着膜を作製後、大気にさらさず引き続き窒素中グロー放電処理を行った結果、370℃という低い温度でAl蒸着膜は窒化すると報告した^{43), 44)}。しかし、AlNを得るためには真空度を 10^{-9} Torr台にすることが必要であり、 10^{-6} Torr程度の低い真空度ではAlN膜は得られないと述べている。

このように、Alは低温で非常に窒化しにくい金属であるとみなされているが、その理由は、アルミニウムと酸素との親和力が窒素とのそれより高いため、Al表面は化学的に非常に安定な自然酸化膜（アルミナ）に覆われており、これが表面窒化を行う場合の大きな障害となっているからである。従って、アルミニウム表面を窒化させるには、この表面の酸化物層を何らかの方法で取り除く工夫が必要となる。

この解決策として、Arなどの不活性ガスを用いた放電洗浄により表面酸化膜を除去することが検討されている。太刀川等⁴⁶⁾はプレスパッタリング法（Arプラズマによる前処理）で表面酸化膜を取り除いた後、従来のイオン窒化処理を400～500℃で行った結果、数 μ m厚さのAlNからなる窒化層が形成されることを示した。

同様の結果は、ECR（電子サイクロトロン共鳴）を用いた窒素プラズマによるアルミニウムの表面窒化の研究においても報告されている。藤田ら⁴⁸⁾は、Al表面に存在する酸化物層をArプラズマ照射により除去してから窒素プラズマ照射中に試料を加熱すると、窒素の混入量が増加することを示した。

このように、表面酸化膜の除去を前処理とした窒素プラズマ処理により、Al表面の窒化が可能になってきているが、この場合の処理温度はイオン注入の温度に比べるとまだかなり高い。

1.4 本章の目的

イオン注入によるAlNの作製については、序論でも紹介したようにすでに多くのグ

ループによって研究されてきた。しかしながら、これまでのイオン注入によるAlNの研究経過からわかるように、作製したAlNをいわゆる化合物層としてみなせるほどの高濃度注入を行った例はまだない。また、ターゲットに用いたAlは蒸着で作製した薄膜がほとんどで、バルクのAl板へのN注入で結晶質のAlNを形成した例もない。バルクのAl板に直接AlNを形成することは以下の点で有利である。すなわち、注入イオンが蒸着膜の構造や密度などに影響されず、また、Al板を用いているため、アルミ材としての応用が容易であることなどが考えられる。

以上のような背景から、本研究ではAl材に直接高濃度のNイオンを注入することで、アルミニウム表面にAlN層を形成させることを試みた。

第2節 注入層のキャラクタリゼーション

本節は、イオン注入層の微視的性質の評価として、本研究で用いた各種分析手法の概要を示すことで、分析結果の解釈に対する基礎知識を準備した。

材料の表面状態をミクロな視点から理解するためには、表面を正確に解析・評価する技術、いわゆるキャラクタリゼーションが重要である。この手法には、オージェ電子分光分析、光電子分光分析、X線回折、電子線回折をはじめとする多くの分析手段がある。本研究においては、各種の分析手段を駆使して多角的なキャラクタリゼーションを行ったが、ここでは採用した分析装置、評価方法を中心にその概要を述べる。

2.1 深さ方向の組成分布

イオン注入表層の機械的、電気的、光学的な特性はその組成に強く影響されるため、注入粒子の分布を測定することは材料特性を制御することから重要な研究課題の一つである。この意味で、深さ方向の組成分析はイオン注入表層の解析の中核をなすものである。現在、イオン注入表層の組成を解析するために、オージェ電子分光分析法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) や2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) など様々な手法が用いられているが、その多くは表面分析法と呼ばれる手法に属する^{50) ~ 52)}。これは注入によって影響を受ける

深さが多くの場合 μm 以下のオーダーであることによる。本研究においては、AESを用いた深さ方向の組成分析を行ったのでAESの概要を以下に説明する。

AESは、表面におよそ0.1%以上存在する元素（H, Heを除く）の組成と材料の深さ方向組成分布を求める重要な手法であり、表面分析法の中では最もよく利用されている表面分析装置といえる⁵⁰⁾。

AESの原理は、電子線によって励起されたオージェ電子のエネルギーを測定して放出源の元素の同定をする分析法である。K殻の空位にL殻から電子が移り、同時にL殻の電子が放射されるとき、これをKLLオージェ遷移と呼び、放出された電子をKLLオージェ電子という。オージェ遷移にはこのほかLMM, KLMなど各種準位の組合せがある。もし、M殻の電子が存在するのなら、このL殻に生じた空位に対して、さらにLMMオージェ遷移が起きることになる。

AESは試料より放出されるオージェ電子を信号として用いるので、試料内における非弾性散乱による吸収効果のために、分析層の厚さ(Escape Depth)は表面下数nm以下ときわめて浅い。放出電子のエネルギーが2000eV以下であれば脱出深さは0.4~2.0nmと非常に小さい。従って、AESではこの範囲のエネルギーをもつオージェ電子を検出することによって極表面の元素分析が可能となってくる。また、オージェ電子の脱出深さが浅いことは入射電子ビームの試料内での広がりの影響がほとんどないことであり、空間分解能が高い。

深さ方向分析では、イオンスパッタリングとAES測定を交互に繰り返し行い、あるいは同時に行い深さ方向に対するオージェ信号強度の変化を求めるため、3次元分解能の高い分析が行える。通常、オージェ信号強度は微分モード $(d(E \cdot N(E))/dE)$ におけるピーク高さで定義される。

さらに、元素によっては結合状態も測定できる場合もある。これは、化学結合をなすと原子の内殻のエネルギー準位が変化するので、これによって観測されるオージェ電子のエネルギーやスペクトルの形状が変化することを利用したものである。本研究のN注入については、この状態分析も行っている。

2.2 化学結合状態

X線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれ、試料にX線を照射し光電効果によって放出される電子の運動エネルギーとスペクトル強度とを測定することにより、試料内のエネルギー準位とその電離過程について解析し、深さ数nmにおける元素の種類とその化学結合状態の情報を得る手法である。AES分析と同様に、低エネルギーイオンビームによるスパッタリングとの併用により深さ方向分析が可能

となる⁵⁰⁾。

XPSの第一の特徴は、固体内の結晶構造、化学結合の差異によって生じる原子の内殻電子のエネルギーの化学シフトが観測されることである。また、X線で固体内原子から放出される電子が固体外部に放出されるまでに種々の散乱を受けるために脱出層が非常に浅く(1nm～数nm)、極めて薄い層の分析が可能な点があげられる。エネルギー分解能は、用いるX線($\text{AlK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$)の自然幅に起因して $\sim 1\text{eV}$ 程度である。

表面原子の内殻および外殻電子状態に敏感なため、表面科学の基礎および応用分野ではすでにポピュラーな機器になっている。

2.3 結晶構造

X線回折(XRD)は物質の結晶構造決定の最も基本的な手法であり、X線の回折現象を利用して物質を構成する元素の種類や空間的配置を非破壊的に決定することができる^{53), 54)}。本研究では、ディフラクトメータ法(θ - 2θ 法)を用いた分析を行った。

ディフラクトメータ法では、試料にCu等の単色X線を照射し、試料から反射(回折)してくるX線の強度と角度から格子面間隔 d を測定することにより、試料を構成する物質の種類を同定する。すなわち、物質を構成している結晶の原子面からの回折角度は、その面間隔によって決まるので、X線回折によって測定された回折角度から物質が識別される。この方法は特に表面・表面層の方位配列や結晶性を知るのに非常に多く用いられている。

この測定では試料は測定器の中心におかれ、表面内の1軸の周りに θ の角度だけ回転される。検出器は試料の回転に伴って 2θ だけ同じ軸の周りに回転する。試料はX線源の存在する焦点内の円周におかれるので、回折ビームは検出器の位置で鋭く絞られる。回折角が高くなると焦点内の直径は連続的に縮むようになる。この方法によると、試料の表面に平行な指数面の反射のみが回折強度に強く寄与する。厚さ t の膜が入射X線にさらされる有効厚さ $t/\sin\theta$ は回折角が増すと減少する。従って、厚さ範囲100nmの膜の有効厚さからみれば、小さな角度では十分測定出来る回折線を生じる。しかし、高次の反射では回折強度が急激に衰える。

X線回折ではX線の透過力が大きいため、得られる情報は結晶表面というよりは表面下数100nm $\sim\mu\text{m}$ オーダーのものである。従って、表面や薄膜の構造分析には電子線回折(TED)が多く用いられる^{55), 56)}。電子回折はその加速電圧によって、高速電子回折(HEED, 加速電圧10 $\sim$ 100keV)、低速電子回折(LEED, 加速電圧10 $\sim$ 200V)、中速電子回折(MEED, 加速電圧0.2 $\sim$ 10kV)に大別される。

Eボルトで加速された電子線の波長は、de Broglie の式から近似的に $\lambda = (150/E)^{1/2}$ で与えられる。従って、150V の電子線の波長は約0.1nm となるが、10~10 kVの電子線の波長は 0.012~0.0037nm 程度で、X線回折でふつう用いられる CuK α 線の波長 0.154nm あるいは MoK α 線の波長 0.071nm に比べてはるかに短い。電子線はまたX線に比べて物質との相互作用が大きく物質内の透過距離が極度に小さい。主要な散乱角での電子の微分弾性散乱断面積を比較すると、電子線の場合はX線の場合よりも約 10^6 倍以上も大きい。このため、電子線は微量の物質によっても強く散乱され、明瞭な回折像を与える。しかしその反面、多重散乱を起こしやすく、回折強度の理論的な取扱いがX線の場合に比べて非常に複雑となる。

TEDの解析ではLEEDやHEEDのように、モデルに基づく煩雑な動力的計算と実験との比較なしに、X線の構造解析の手法をそのまま適用できる。TEDのパターンは、結晶と非晶質とで異なる。多結晶では、方向性をもたない多数の微結晶の逆格子は単結晶の逆格子の原点を固定して全空間に回転させたもので、逆格子点の軌跡は球面となる。反射球はその球面の中心を平面で切るので回折パターンは入射点を共通の中心とした多数の同心円の組となる。この図形は入射ビームの方向によって変化せず、また回折環の相対強度も変化しない。これらの回折環の相対強度はまた等価な指数をもった格子面の数に比例している。

一方、単結晶試料からは逆格子点を入射ビームに垂直な平面（反射球面に近似）上に投影した回折パターンが得られる。また、非常に細かい結晶子、または無定形（アモルファス）構造からなる薄膜は、幅の広いぼやけた回折環ないしはハローパターンを与える。

透過型電子顕微鏡（TEM）の分解能は原子のオーダにまで達しており、物質の微細な組織や形態を原子レベルで直接観察することが可能となっている^{55), 56)}。この試料観察では、電子線が透過しうるまで試料を薄片化する必要がある。このような試料薄片化法として、電解研磨法やマイクロトーム法が確立されている。本研究が行ったイオン注入層のTEM観察は、Al基板上に形成された化合物層をAlから分離して取り出し、これを試料としている。

2.4 赤外分光

赤外分光法は、多くの機器分析の中でも歴史は長く、おもに分子構造の情報を与えるので化学者の間で広く使われてきた。表面分析法としての赤外分光法は、入射光のエネルギーが小さく試料を損なう危険性が少ないことや真空系を必要とせず *in-situ* での計測が可能であるなどの特徴を有している⁵⁷⁾。

フーリエ変換赤外分光光度計（以下 FTIR と略す）は、従来の分散型分光光度計

に比べ感度が著しく高いため、応用分野も飛躍的に広まった。

ATR (Attenuated Total Refraction) 法は反射法的一种で、透過法での測定が難しい試料に威力を発揮する。表面に成膜した無機および有機膜の評価や、高分子膜表面の改質に関して改質度や構造変化をみるのに利用される。材料表面の深さ方向の分析が可能であり、S/N のよいスペクトルが得られる赤外分光法の測定法の一つとして広く利用されている。その原理は、高屈折率物質 (ATR 結晶) に試料を密着させ、結晶と試料との界面で全反射が起こるように光を結晶に入射させる。この時、光は界面で反射するのではなく、ある深さ d_p だけ試料側に侵入してから反射する。この全反射光を観測すれば ATR スペクトルが得られる。光の試料へ侵入する深さ d_p (penetration depth) は

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

となる⁵⁸⁾。ここで θ は入射角、 n_{21} は試料の屈折率 n_2 と結晶の屈折率 n_1 の比 (n_2/n_1)、 λ_1 は λ/n_1 で、すなわち結晶中での光の波長である。この式から θ が大きくなるほど、また結晶の屈折率が高いほど d_p は小さく、スペクトルはより表面に近い情報が反映される。

一般的なATR法で測定される表面からの深さは、入射光の波長の十分の一から波長程度で、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とその深さはきわめてわずかである。従って、イオン注入層の厚さに対しても十分に評価が可能である。

第3節 N イオン注入による AlN の作製 (質量分離した場合)

本節は、本章のみならず本研究の中心ともなる内容である。質量分離した N_2^+ イオンを加速エネルギー、注入量を変化させて直接Al基材に注入し、注入層の組成分布、結合状態、結晶構造、赤外分光などを評価した。高濃度のN注入によりAlNの結晶成長が誘起されることが分かったが、この現象を「自己イオンビーム励起結晶成長」と名付けたモデルを導入してAlNの形成機構を考察する。

3.1 実験

3.1.1 試料の作成

イオン注入に用いた試料は、日本軽金属㈱製のAl多結晶およびAl単結晶である。前者は純度99.99%の圧延した厚さ1mmの純Al板、また後者は加熱後焼鈍して結晶粒を結晶方位(111)に成長させた単結晶で、両者とも試料の大きさは約 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ とした。前処理として、アセトン及びトリクロロエチレン中で超音波洗浄を行った。

イオン注入は、理化学研究所のイオン注入装置 RIKEN 200kV Low Current Implanter を用いた。この装置の概要を図2.1に示す。イオン源には、図2.2に示すような高周波(RF)放電型⁵⁸⁾を用い、窒素イオン注入の場合はこれに N_2 ガスを導入してRF放電によりイオン化させ、引き出したイオンのうち質量分離した窒素分子イオン(N_2^+)を試料に照射した。このときイオンビームが照射する基板の領域は、 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ のサイズである。注入中の注入室の真空度は約 10^{-4} Pa 、 N_2^+ イオンの加速エネルギーの範囲は50~150keV、注入量は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 、すなわちこの注入条件は N^+ イオンで換算すると、加速エネルギーが25~75keVで $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ ほど注入したことに対応する。イオンビームの電流密度は、加速エネルギーによって変化するが、およそ $0.6 \sim 4 \mu\text{A/cm}^2$ の範囲であった。基板温度は特に加熱、冷却は行わず室温で注入したが、イオンビーム電流による影響で、注入中の温度は試料裏面で室温から百数 10°C に達していた。

3.1.2 分析方法

イオン注入されたAl表層の分布、結合状態、及び結晶構造について各種の分析を行った。

まず、注入されたイオンの深さ方向の分布とAl基板との化学結合状態はPHI社のAES/ESCA表面分析装置(590A/54E型)を用いて分析した。AESによる深さ方向の分布は、5keVのArイオンで表面をスパッタリングしながらAl, N, O, およびCの各元素について分析した。深さの表示は分析中のスパッタリングを特定し難いためスパッタリング時間で表示し、一方絶対濃度は密度を特定し難いためにオージェ感度係数を導入して原子濃度比として表示した。

また、XPSによる結合状態の分析は、X線源として $\text{MgK}\alpha$ を用いてAl, N, およびOについての結合エネルギーを測定した。各々のスペクトルのピークは、AESでは271eVのC KLLのピーク、XPSでは284.6eVのC1sのピークによって補正した。

次に、注入後のAl表層の結晶構造は、理学電機製X線回折装置でX線源に50kV、

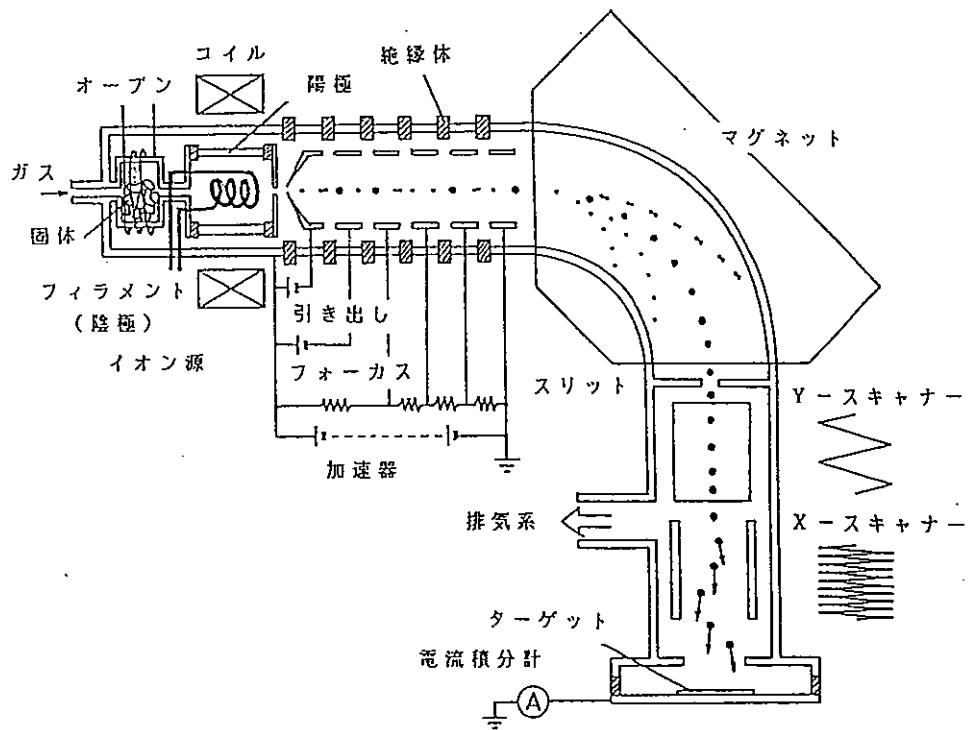


図2.1 イオン注入装置 (RIKEN 200kV Low Current Implanter) の概要

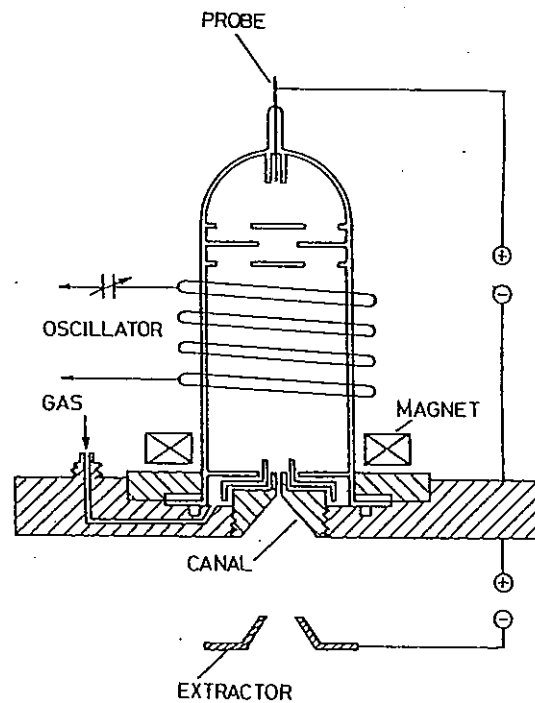


図2.2 高周波イオン源の概要

200mAのCuK α 線を用いて、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折パターンを測定した。また、電子顕微鏡用の試料の作製にあたっては、ブロムメタノール試薬でAl基板を溶解することによって、注入層のみを膜として分離、抽出した。このようにして抽出した膜の電顕観察、および電子線回折は、日立製作所製 H800 分析電顕装置を用いて加速電圧 200kV の電子線により分析した。

さらに、Al-N や Al-O の結合状態を調べるために、赤外分光により吸収スペクトルを測定した。分析には、日本分光製 FTIR 装置を使用し、ATR(Attenuated Total Refraction: 全反射吸収法)で行った。

3.1.3 注入したイオンの分布の理論計算

イオン注入では、衝突過程を解析することにより基板中に侵入した粒子の分布をすることができる。注入したイオンの分布の実測値を理論計算と比較するためのシミュレーションを行った。

侵入したイオンの通った軌跡は「飛程」と呼ばれ、入射方向に対して侵入した距離は「投影飛程」と呼ばれる。一般に、注入表面層における注入イオンの深さ分布は、注入するイオンの種類、加速エネルギー、注入量と被注入材がわかれば理論的に予測できることが J.Lindhard, M.Scharff, H.Schiott により提唱されており、これは3名の頭文字をとって LSS 理論と呼ばれている⁵⁹⁾。すなわち、注入イオンの濃度分布は試料表面からの深さを x とすれば、LSS 理論で計算される平均投影飛程 R_p とその標準偏差 ΔR_p により、次式で与えられるガウス分布で決定される。

$$C(x) = N (2\pi \Delta R_p^2)^{-1/2} \exp \{-(x-R_p)^2 / 2\Delta R_p^2\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 N は単位面積当りの注入イオン数である。半導体への不純物添加などの低濃度の注入分布はこのガウス分布で近似され、これまでのところ実測値と比較的良好く一致してきた。

しかし、金属基板中の注入イオン分布における最大濃度位置は、しばしば LSS 理論で予測される R_p よりも表面側にずれることが指摘されてきた。この理論値からのずれは注入イオンのスパッタリングによる基板表面の削り取り効果によってもたらされる。このスパッタリングによる理論値からのずれは半導体への不純物添加に用いられてきたような低濃度注入では無視できた。

いま、注入イオンが表面原子を一様にスパッタしながら注入されると仮定すれば、新しい試料表面からの深さを y とした注入イオン濃度分布は、次のように補正される⁶⁰⁾。

$$C(y) = (N/L) \int_0^L (2\pi \Delta R_p^2)^{-1/2} \exp \{-(y-R_p-z)^2 / 2\Delta R_p^2\} dz \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 L はスパッタにより削られる試料厚さであり、イオン1箇当りの平均ス

パッタ原子数 $S(\text{atoms/ion})$ によって決まる。

このように、表面原子のスパッタ現象により、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が表面側に移行し、その高さは次第に減少することが理解される。

本研究における注入したNイオンのAl中での平均投影飛程 (R_p)、および照射粒子の固体原子の核ならびに電子による阻止能 (Stopping power: 各々 $(dE/dX)_n$, $(dE/dX)_e$) は、LSS 理論を基礎とした E-DEP-1 コード^{6,1)}を用いて計算した。

3.2 結果

3.2.1 組成分布

図2.3 は、純度4NのAl多結晶板に代表的なイオン注入のエネルギー値である 100 keVの窒素分子イオン (N_2^+) を(a) 5×10^{16} , (b) 1×10^{17} , (c) 1×10^{18} ions/cm² 注入したときの組成分布を AES で測定した結果を示す。この注入条件は、50keVの N^+ を 1×10^{17} , 2×10^{17} , 2×10^{18} ions/cm² 注入したことに対応する。横軸のスパッタリング時間に対して、縦軸は原子組成比をとったもので、深さ方向によりAlの感度係数が増加すると思われるが、この場合Alの感度係数だけで統一して補正した。注入したNの分布は、図2.3(a) に示すようにN注入量が比較的少ない時には、ガウス分布を形成している。このような分布は多くの実験結果で示され、LSS理論で予測される分布と比較的良好な一致を示す。一方、図2.3(b) に示すように N注入量が増加していくと、注入したNの最大濃度は母材のAl濃度に到達し、注入イオンの分布はガウス分布から外れ、LSS理論では予測できない台形状の分布をとるようになる。さらに、AlとNの組成比が $N/Al > 1$ となるように多量注入を行っていくと、図2.3(c) に示すようにN濃度はAl濃度を遥かに越えることはなく、Nの分布は最大濃度で飽和し、最終的に過剰のNはNの低濃度領域側に移動したと思われるような台形状の分布を形成するのがわかる。

また、この際Al中に注入した Nの他に、CとOが検出されている。特に、Oは注入量が多くなるほど、内部へ深く侵入していくのが認められる。このOの混入については第4節で考察するが、表面酸化物からのイオンビームミキシングに起因する。

このような多量注入時に認められるNの組成分布の挙動、および酸素の混入といった現象は、注入するイオンのエネルギーに依存するかどうかを検討するために、注入イオン N_2^+ のエネルギーの高い側 (150keV) と低い側 (50keV) について同様の評価を行った。その結果を各々図2.4 および図2.5 に示す。この結果、Nの組成分布の挙動については同様の現象が認められた。また、酸素の混入する現象はNの加速エ

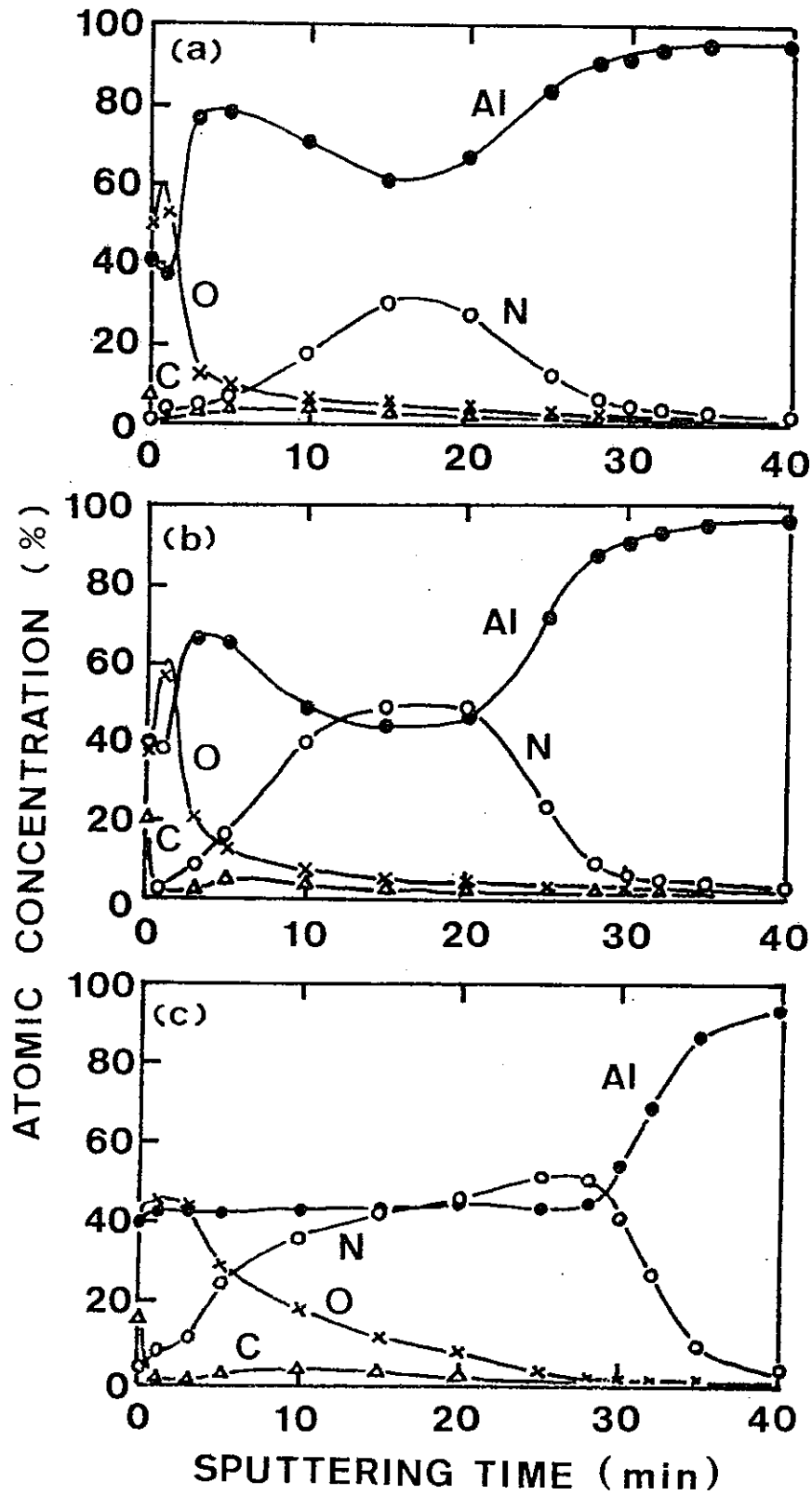


図2.3 100keV , N_2^+ イオン注入したAlのAESによる深さ方向の組成分布
 (a) $1 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (b) $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (c) $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

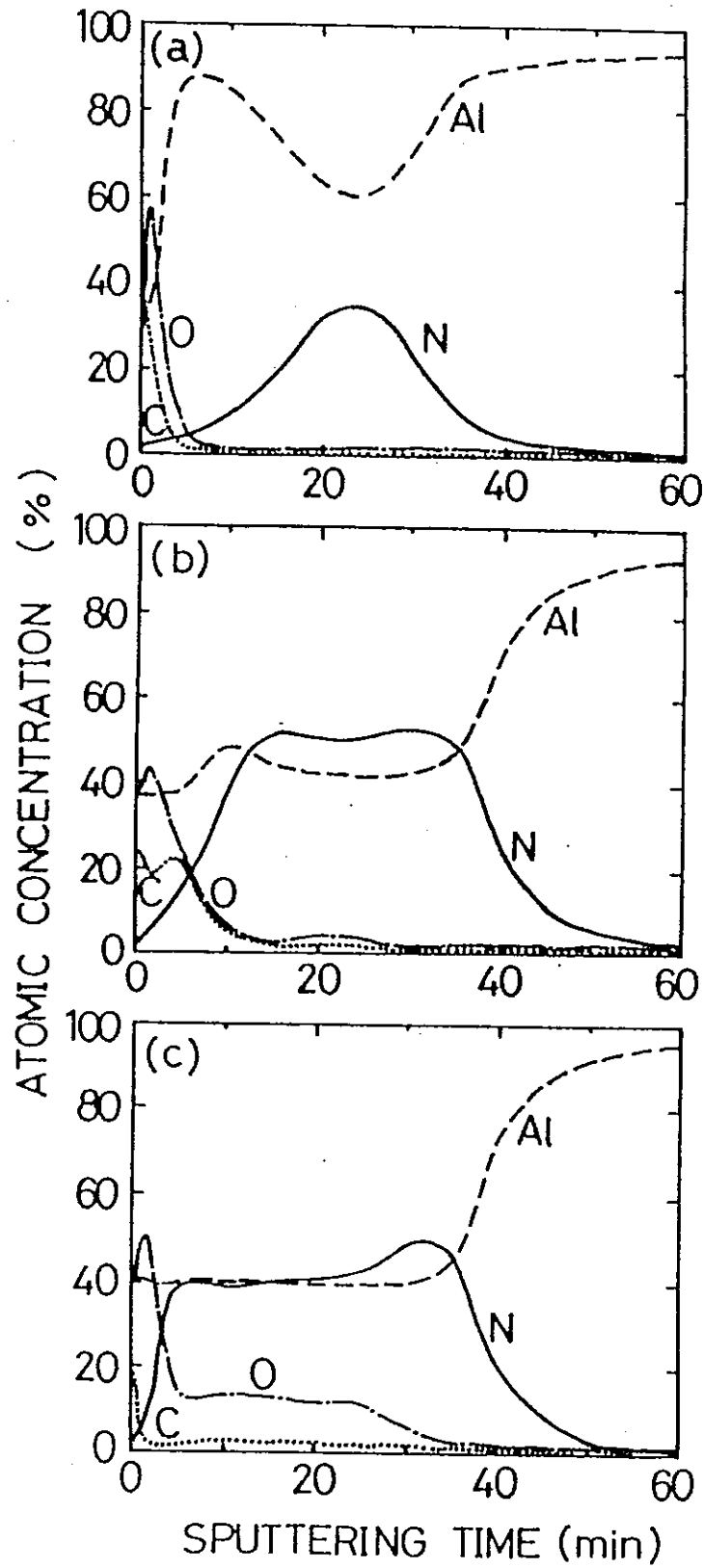


図2.4 150keV, N_2^+ イオン注入したAlのAESによる深さ方向の組成分布
 (a) $1 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (b) $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (c) $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

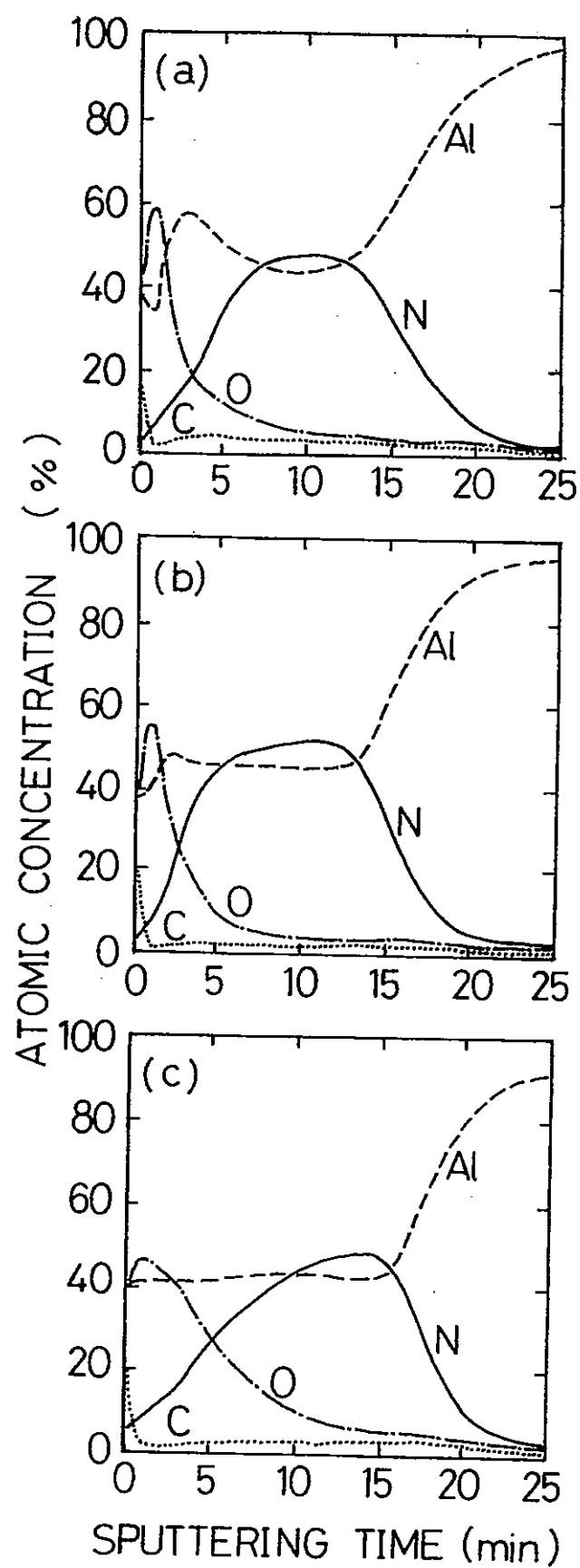


図2.5 50keV, N_2^+ イオン注入したAlのAESによる深さ方向の組成分布
 (a) $1 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (b) $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (c) $8 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

エネルギーが高くなる程，Al内部に深く侵入することも観察された。

3.2.2 結合状態

AlとNとの結合状態を調べるために，注入層の表面から深さ方向へのAESスペクトルの状態変化，およびXPSスペクトル分析により電子状態についての定量的な分析を試みた。

図2.6 は，100keVの N_2^+ を 2×10^{18} ions/cm² 注入したAl表層を5keVのArイオンでスパッタしながら注入層を削ってみたときの Al(LVV) および Al(KLL) のAESスペクトルの状態変化で，エネルギーEに対する微分感度 dN/dE の測定結果を示してある。このときの Al, N, O の分布は，図2.3(c) に対応する。この結果をみると，深さ方向へのスパッタリング時間の経過と共に，AESスペクトルの形状に変化が生じているのがわかる。

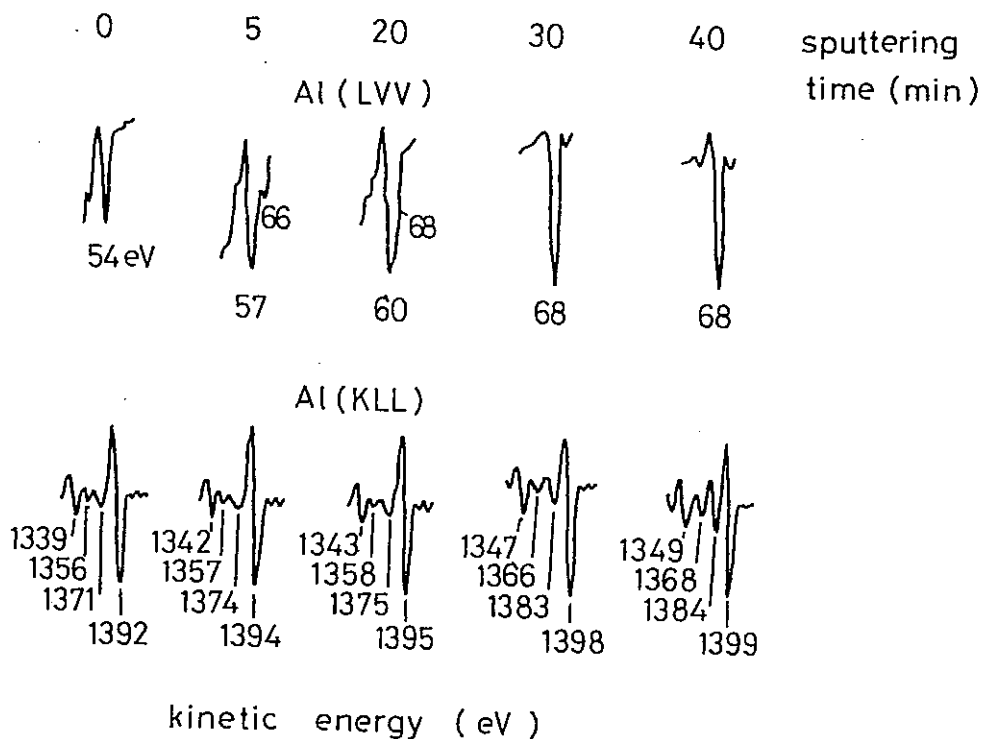


図2.6 Nイオン注入したAlの深さ方向についてのAESスペクトルの状態変化
(加速エネルギー: 100keV, N_2^+ , 注入量: 2×10^{18} N^+ ions/cm²)

まず、このAES分析に用いた装置メーカーである PHI のデータによると、表2.2 に示すように金属Alおよび Al_2O_3 中でのAlの特徴である Al(LVV) のAESピークは、68 eV と 51eV である⁶²⁾。また、Quintoら⁶³⁾によっても Al_2O_3 中でのAlのピーク値が報告されており、それによると Al_2O_3 のエネルギーシフト量は約16eVである。このような Al_2O_3 中でのAlからのAESスペクトルのピーク位置が、金属状態の 68eV の値から低エネルギー側にシフトしているのは化学シフトによるものである。次に、AlN中でのAlの化学シフトについて見ると、J. A. Kovacichら⁶⁴⁾の報告では、AlNスパッタ膜から観測されるAESスペクトルは 55~56eV である。また、AlNの軟X線放射スペクトルと光電子放射スペクトルのデータから、AlNのAESスペクトルとして期待される Al(LVV) のピーク値は、52.4eV および 58.6eV である。すなわち、Al からのAESスペクトルのピーク位置は、金属状態の 68eV の値から AlN中で 52~58eV にシフトし、シフト量は約10~16eVである。このようなAESスペクトルの化学シフトは、金属Alの電子状態がAlNの形成に伴い発生したと考えられる。

表2.2 Alのオージェ電子エネルギー(単位：eV)

Compound	Al (LVV)	Al (KLL)
Al	68	1396
Al_2O_3	51	1378
AlN*	56~61	1389~1395

* 表 2.3 を参照

図2.6 の最表面（スパッタ時間0分）における Al(LVV) のオージェ電子ピーク値 54eV は、PHIの Al_2O_3 中でのAlのAESピーク値 51eV とほぼ一致することから、最表面のAlは酸化されて Al_2O_3 になっている。これは、表面酸化皮膜に対応する。

スパッタ時間5分のスペクトルで現れた 57eV のピークは、表2.3 に示したAlN膜などで観測される Al(LVV) のオージェ電子エネルギー値とほぼ一致することから、AESによる電子状態からみると、この時点でAlNが存在していると思われる。また、最表面に見られた 54eV のピークは減少して 51eV にシフトしている。これは酸化物もまだ存在するものの減少してきたことを示している。さらに、66eV のところには金属Alからのオージェ電子に対応するピークが出現している。従って、スパッタ5分時のAlの電子状態は、AlN, Al_2O_3 , Alの3者が混在した状態にあると考えられる。

深さ方向に20分スパッタした時点でのピークの形状をみると、5分スパッタ時に見られた 51eV のピークは消滅し、AlNの存在に対応したスペクトルが主になっている。これに伴って、ピーク値は 57eV から 60eV にシフトしている。また、66eV のところに観測された金属Alからのオージェ電子ピークは減少して 68eV にシフトしている。このことから、スパッタ時間20分の時点でのAlの電子状態は、N注入による窒化でAlNが形成された状態にあると考えられる。

さらにスパッタ時間が30分に進むと、スペクトルの形状は大きく変化し、金属Alからのピークが主になり、57~60eV 付近に観測されていたAlNの存在に相当したピークは消滅している。40分スパッタ時のときもほぼ同様な形状を示している。同様に、Al(KLL) のスペクトルの測定結果を PHI の金属AlおよびAl₂O₃中での Al(KLL) のAESデータ値、1396eV と 1378eV、また表2.3 に示したAlN膜などで報告されている Al(KLL) の測定値、1389~1395eV と比較してもほぼ一致した結果を示しており、Al(LVV) の傾向と対応している。このようなN注入に伴うAlの電子状態の変化がAESスペクトル形状の推移から観測できる。

以上のような結果は、図2.3(c) のAl中でのNの分布の結果に対応する。

表2.3 AlNのAESスペクトルのピーク位置の比較 (単位: eV)

Ref.	Researcher	Al (LVV)	Al (KLL)
65	V. A. Fomichev	59.6	
66	J. J. Hantzpergue	58	
64	J. A. Kovacich	56~58	1390~1395
67	H. H. Madden	58.6	
68	A. G. Abdullayev	58	
69	N. Lieske	61	1393
70	J. A. Taylor		1389.1
	This work	57~60	1394~1395

図2.7 は、100keVの N₂⁺ を 2×10^{18} ions/cm² 注入したAl表層の深さ方向のAl 2p, N1s, O1s のXPSスペクトルの形状変化を示す。また、表2.4 に各スパッタ時間における結合エネルギー値、およびその定量値 (atomic%) を示した。ここでのスパッタ時間は、図2.3 および図2.6 のAESによる深さ方向のスパッタ時間に相当する。

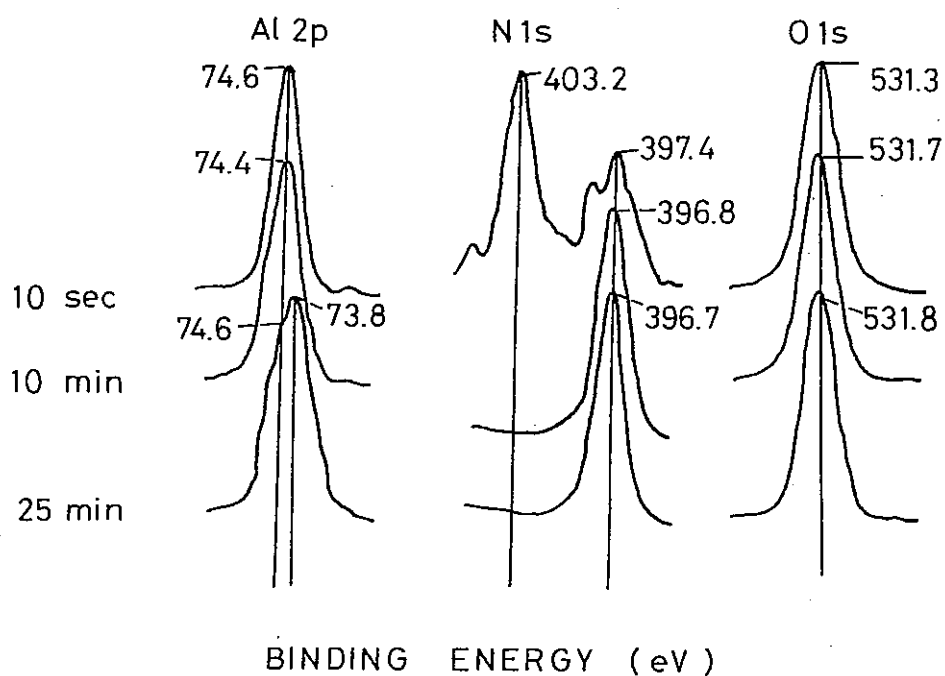


図2.7 Nイオン注入したAlの深さ方向についてのXPSスペクトルの状態変化
(加速エネルギー: 100keV, N_2^+ , 注入量: $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

表2.4 XPSによる分析結果

Ar イオンスパッタ	C (1s)	O (1s)	N (1s)	Al (2P)
10 sec 後	284.6 eV	531.2 eV	403.2 eV 397.4 eV	76.5 eV (Al_2O_3)
	10.9 %	56.3 %	1.7 %	31.0 %
10 min 後	284.6 eV	531.7 eV	396.8 eV	74.45 eV (Al_2O_3)
(atomic%)	4.9 %	31.6 %	22.5 %	41.1 %
25 min 後	284.6 eV	531.8 eV	396.7 eV	73.8 eV (AlN)
				74.6 eV (Al_2O_3)
(atomic%)	5.4 %	30.7 %	22.8 %	41.2 %
Reference	CH_2 :	Al_2O_3 :		Al_2O_3 : 74.7 eV
(PHI データ)	284.6 eV	531.6 eV		AlN*: 73.8 eV

* 表2.5 を参照

Al2p の最表面 (10secスパッタ後) の結合エネルギー値 74.6eV は, PHI による Al₂O₃ のデータ 74.7eV と一致することから, AlはOと結合していることを示す. 10minスパッタ後のピーク値 74.4eV もほとんど最表面と変わらず, Alの結合状態は酸化のままである. しかし, 25分スパッタ後では酸化による 74.6eV のピークが減少し, 代わりに 73.8eV のピークが現れてくる. この 73.8eV のピークは, 表2.5 の J.A.Kovacichら⁶⁴⁾ によるAlNとの結合エネルギー値と一致することから, AlはNと結合してAlNを形成していると考えられる.

N1s の最表面に現れる2つのピークのうち, 403.2eVの方はOとの結合による影響と考えられる. 他の 396~397eV のピークは, AlNの結合エネルギーに対応し, これはNがAlNとしてAlと結合していることを示す.

O1s の 531eV 付近に見られるピークは, PHI による Al₂O₃ との結合エネルギー 531.6 eV とほとんど一致している. 従って, OはAlと化学的に結合していることがわかる.

以上の結果から, Al中に注入されたNはAlと結合してAlNを形成することが確認できたが, 同時に侵入したOもAlと結合して酸化物を形成し, 両者が共存して存在すると考えられる.

表2.4 の25minスパッタ後の定量値において, O, Nをそれぞれ Al₂O₃, AlN と結合しているとすると, Al₂O₃と結合しているAlは $30.7 \times 2/3 = 20.5\%$, AlNと結合しているAlは22.8%で, total Al量は43.3%になる. この値は Al2p の分析値の 41.2%とほぼ一致する.

また, これを25minスパッタ後のAES分析値と比較すると, 図2.3 の測定結果から, Al:42%, N:53%, O:4%, C:1%であるから, XPS定量値とAES分析値はほとんど一致している. 多少のズレがあるのは, AESとXPSとでは試料の分析面積が異なることによると考えられる. AESでは10 μ m ϕ であるのに対し, XPSでは4mm ϕ である.

表2.5 AlNのXPS結合エネルギー値の比較 (単位: eV)

Ref.	Researcher	Al (2p)	N (1s)
70	J. A. Taylor	73.8	
64	J. A. Kovacich	73.8~74.5	396.5~396.8
71	Y. Kido		396.8
72	M. Gautier	73.5	396.7
	This work	73.8	396.7

3.2.3 結晶構造

N注入したAl表層の結晶構造を評価するために、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折(XRD)パターンを測定した。

図2.8は、加速エネルギーが50keVの N_2^+ イオンを 8×10^{17} N ions/cm²だけ注入したときの多結晶Al表層の回折パターンを示す。母材のAlの回折ピークの他に、(1 0 0)にわずかに配向したAlNの回折ピークが見られる。しかし、これ以下の注入量に対しては、AlNの回折ピークはほとんど観測されなかった。

図2.9は、加速エネルギーが100keVの N_2^+ イオンを 1×10^{18} N ions/cm²だけ注入したときの多結晶Al表層の回折パターンを示す。母材のAlの回折ピークの他に、(0 0 2)、(1 0 2)、(1 0 1)、(1 0 0)、(1 1 0)に配向したAlNが観測される。特に、(0 0 2)からの回折強度が強く検出されており、いわゆるc軸配向したAlNが結晶成長しているのがわかる。これを図2.8の加速エネルギーが50keVの場合と比較すると、注入量が若干ことなるもののほぼ同じと考えてAlNの結晶成長にNの加速エネルギー依存性があることが示唆される。

図2.10は、150keVの N_2^+ イオンを多結晶Alに注入したときのXRD回折パターンのN注入量依存性を示したものである。N注入量が 2×10^{17} N ions/cm²と比較的まだ少ない(a)では、母材のAl自身の回折線の他にわずかなではあるが(1 0 0)に配向したAlNの回折線が検出されている。注入量を5倍の 1×10^{18} N ions/cm²に増やした(b)では、(1 0 0)に配向したピークがわずかに増加しているが、この(1 0 0)の他に(0 0 2)、(1 0 2)、(1 0 1)、(1 1 0)に配向したAlNが観測される。図2.9の加速エネルギーが100keVの場合と同様に、(0 0 2)からの回折線の強度が強く、AlNの配向性はN注入量に伴い(1 0 0)から(0 0 2)に変化しているのが認められる。

さらに注入量が 2×10^{18} N ions/cm²に増えた(c)では、AlN(0 0 2)以外の回折ピークはほとんど変化していないが、(0 0 2)の回折線の強度が(b)より増加しているのが確認できる。すなわち、AlへのN注入において、注入量の増加と共に(0 0 2)に優先配向した結晶質のAlNが形成される現象が観察される。これは、形成されるAlNの結晶成長の方位が基板面に垂直にいわゆるc軸配向していることを示す。

一方、AESやXPSの測定結果からその存在が確認されていたAlの酸化物は、XRDでは検出されなかった。これは、 Al_2O_3 がアモルファスとしてAlまたはAlNの中に混在しているためと考えられる。

以上のXRD結果から、AlへN注入した場合、結晶質のAlNが形成されることは確認できたが、その形成過程は注入エネルギーによって異なり、また結晶方位は注入量によって変化する。比較的注入量が少ないときは(1 0 0)に配向したAlNがまず形成される。さらに注入量を増加させていくと、AlNの結晶方位は基板面に垂直に(0 0 2)

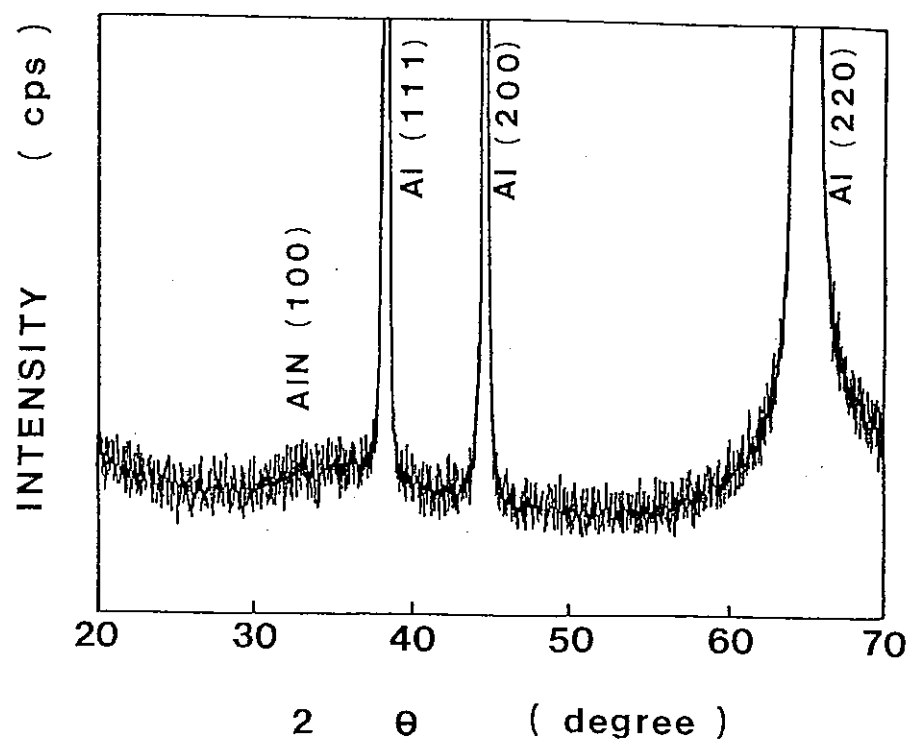


図2.8 50keV, N_2^+ イオン注入したAlのX線回折
(注入量: $8 \times 10^{17} N^+$ ions/cm²)

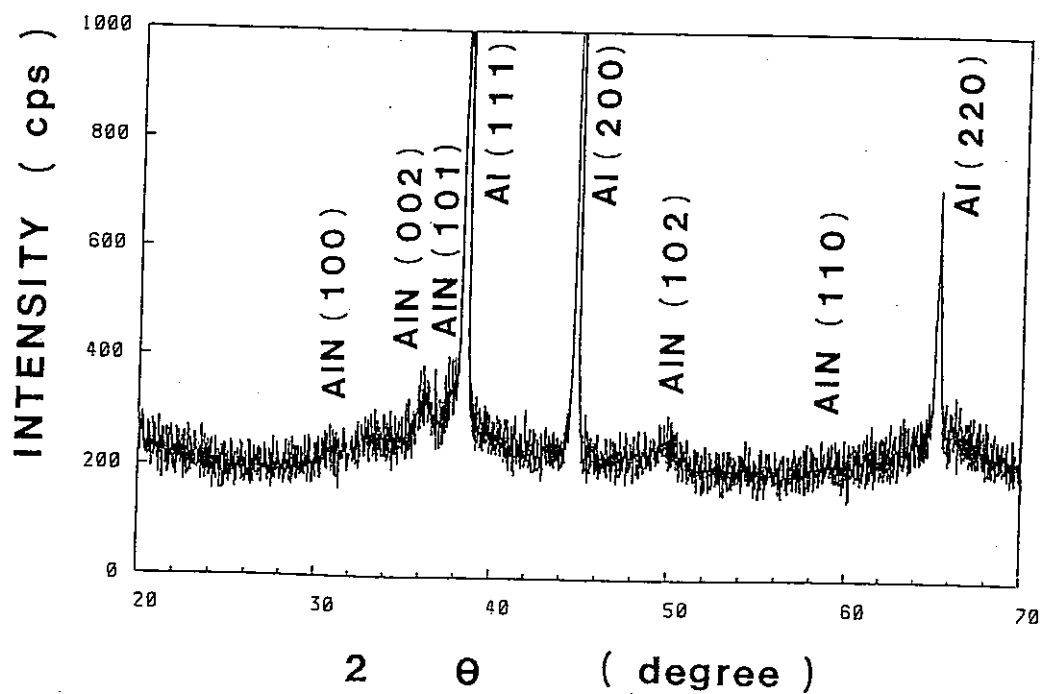


図2.9 100keV, N_2^+ イオン注入したAlのX線回折
(注入量: $1 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²)

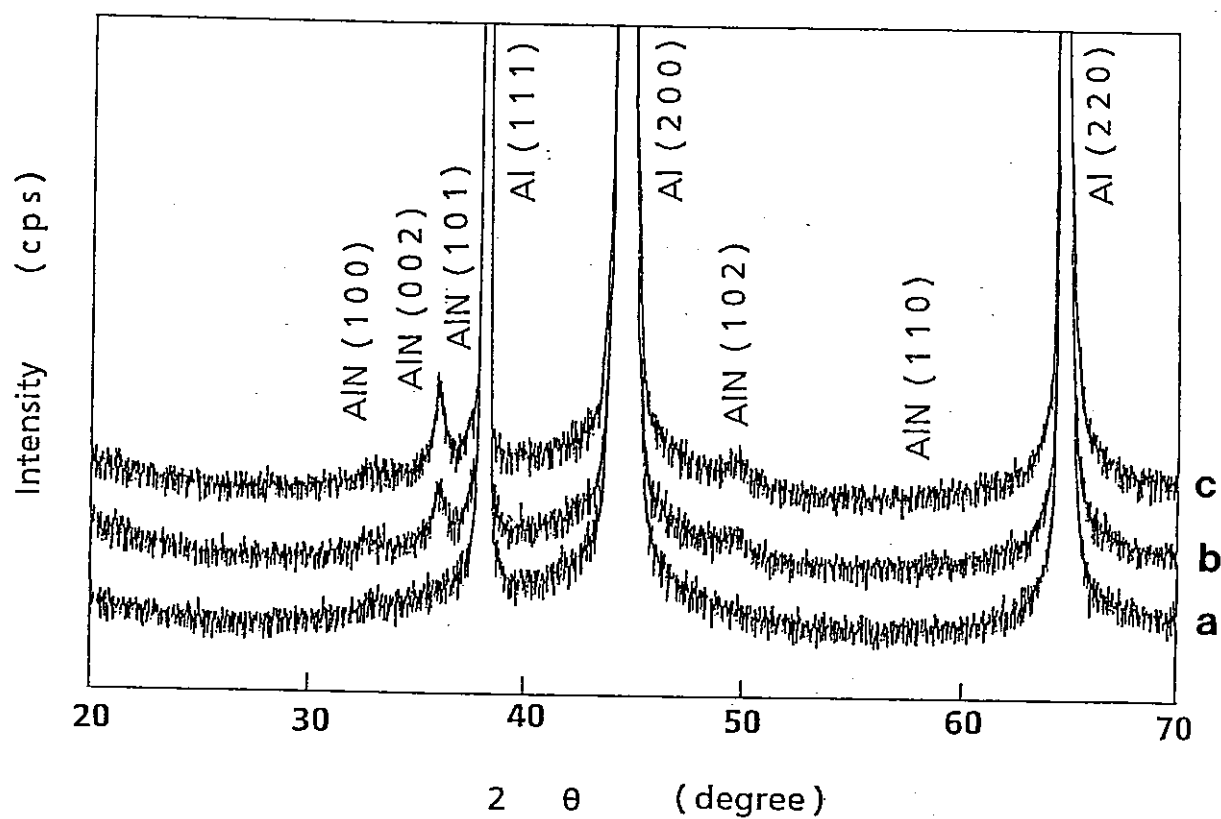


図2.10 150keV, N_2^+ イオン注入したAlのX線回折
 注入量 (a) $2 \times 10^{17} N^+$ ions/cm²
 (b) $1 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²
 (c) $2 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²

に優先配向していくことが明かとなった。このNの多量注入によるAlNの結晶成長機構、および AlN の結晶成長に及ぼすNの加速エネルギー依存性については後で考察する。

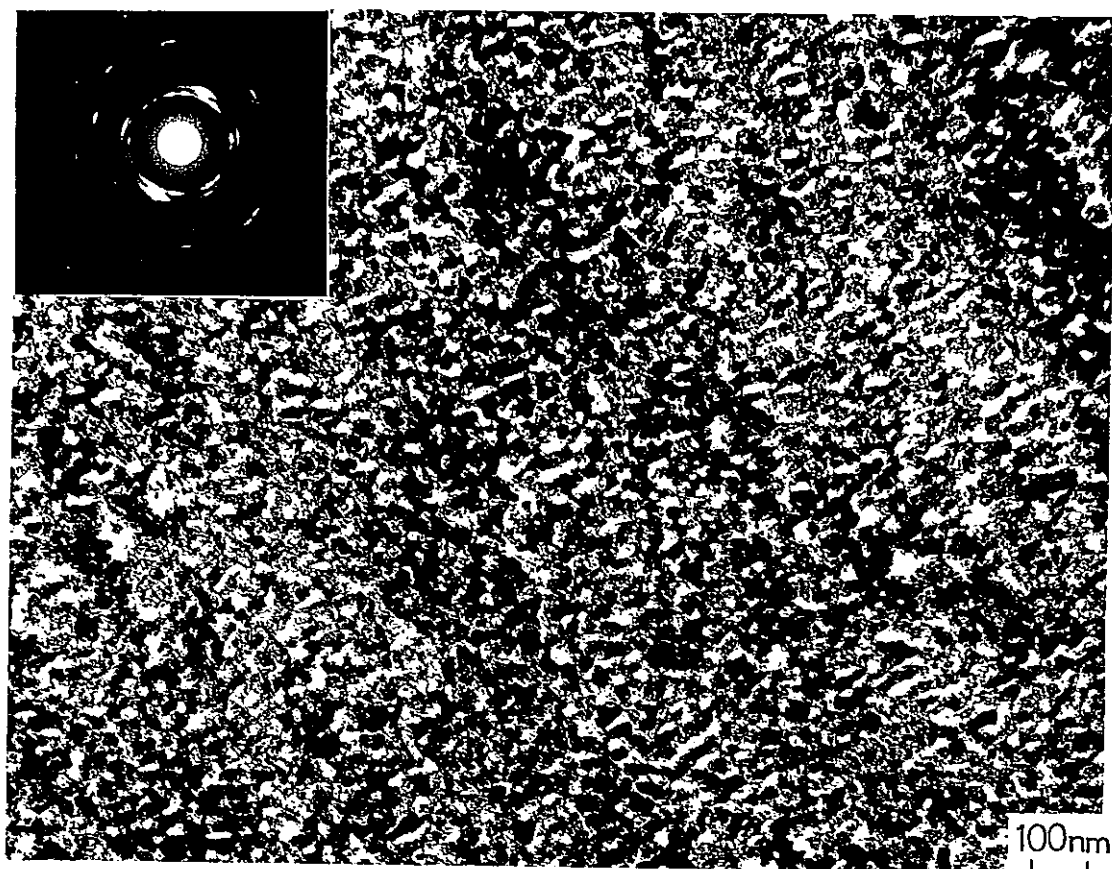
さらに、注入層の微構造を解析するために、電子顕微鏡を用いたTEM像の観察および電子線回折による構造解析を行った。この試料の作製に当たっては、注入層のみを基板のAlから分離・抽出した。

図2.11 は、100keVの N_2^+ を多結晶Alおよび単結晶Alに注入したときのTEM像を示す。注入量は 1×10^{18} N ions/cm² で、今までの分析結果からAlNの形成が確認されている注入量である。これを観察すると、剥離した皮膜の厚さは電子線の透過状態から厚く約1 μ m程度あり、像はシャープさに欠ける。また、基板にはAlの圧延板を用いたので表面の平滑性に乏しく、剥離した膜の厚さの不均一性、圧延時の表面組織、自然皮膜の組織などの影響を受け透過像としてそのまま現れるため、AlN結晶粒子、形状の観察を困難にしている。このため、AlN結晶粒子の大きさは結晶方位依存性が高く問題はあるが、暗視野像から粒子の大きさを 10~100nm の不定形粒子と推定される。

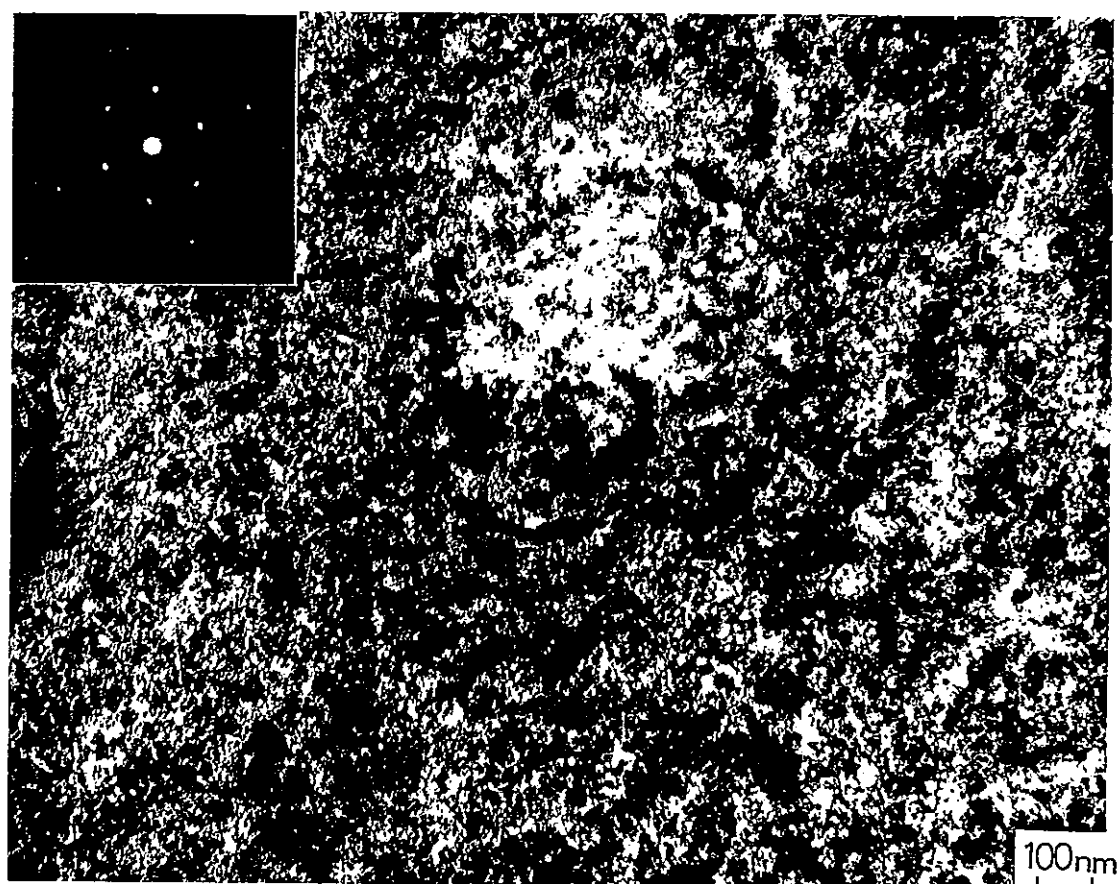
また、このTEM像から判断する限り、過剰のN注入にもかかわらずAl中には窒素のバブルやボイド等は観察されず、注入されたNはAlと結合してAlN粒子として存在しているものと思われる。

図2.12 は、多結晶および単結晶Al基板にN注入した時の電子線回折パターンを示す。また、この回折図形から本実験において形成されたAlNの格子面間隔d値を算出し、JCPDSカード値^{7,3)}と比較した結果を表2.6 に示す。

試料上で約0.5 μ m ϕ の範囲の情報であるが、多結晶AlにN注入した(b)の回折パターンはリング状で、斑点が円周方向に延び円弧上の配向性を示している。一方、(c)の単結晶Al基板へN注入した回折パターンをみると、六角形の斑点を示し単結晶状となっている。この回折図形に対応して面指数をつけた結果、各斑点の指数の規則性、面間角度、格子面間隔はAlNの結晶とほぼ一致し、剥離した膜はAlN単結晶であることが確認された。この場合の結晶方位は、[0 1 1] である。しかし、この回折パターンの斑点にはストリーク状の延びが見られる。これは結晶の形状によるものか、あるいは下地のAlを溶解して観察する際、注入で形成されたAlN相がAl相から完全に分離されずにAl結晶が混在していたことによると考えられる。



a



b

図2.11 Nイオン注入したAlの透過電子顕微鏡観察
 (100keV, N_2^+ ; $1 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²)
 (a) 多結晶 Al
 (b) 単結晶 Al

表2.6 AlN の格子面間隔 d 値

observed values		JCPDS card	AlN
多結晶	単結晶		
d (nm)	d (nm)	d (nm)	(h k l)
0.2757	0.2696	0.2695	(1 0 0)
0.2403		0.2490	(0 0 2)
	0.2348	0.2371	(1 0 1)
0.1883	0.1805	0.1829	(1 0 2)
0.1574	0.1567	0.1559	(1 1 0)
0.1432	0.1405	0.1413	(1 0 3)
0.1337	0.1348	0.1348	(2 0 0)
0.1191	0.1196	0.1185	(2 0 2)

表2.6 のd値から求めた格子定数は、 $a=0.308\sim0.309\text{nm}$ 、 $c=0.497\sim0.509\text{nm}$ である。この値は、表2.7 に示した JCPDS値、および他の研究者から報告されている AlN膜などのd値と比較しても、ほぼ一致した結果を示しているのがわかる。

表 2.7 AlNの格子定数の比較

Ref.	Researcher	a (nm)	c (nm)
73	JCPDS値	0.3111	0.4979
74	Taylor	0.3111	0.4980
75	Yanata	0.3104	0.4972
76	Itoh	0.312	0.493
77	Pavlov	0.311 ± 0.003	0.497 ± 0.003
78	Belyi	0.310	0.496
79	Aita		0.4985 ± 0.005
80	Rauschenbach	0.312	0.499
	This work	0.309	0.497

以上の電子顕微鏡を用いたTEM像の観察および電子線回折による構造解析の結果、基板の状態が注入後に形成される化合物の結晶性に強く影響を及ぼすことが考えられるが、ブロムメタノール法では下地のAlが完全に溶けてしまうので、基材のAlとAlN結晶方位の関係を定めることはできなかった。

Al基板とその表層に成長したAlN膜の方位関係については、 $(0\ 0\ 1)_{\text{AlN}} // (1\ 1\ 1)_{\text{Al}}$ であることが報告されているが⁸¹⁾、これはAlの $(1\ 1\ 1)$ 面とAlNの $(0\ 0\ 1)$ 面がともに最密面であることを考えれば、自然な成長方位と考えられる。

すなわち、Al中に形成されたAlNの結晶構造について調べると、表2.1に図示したようにAlの結晶構造はfccで最密面はABCABC……、AlNの結晶構造はhcpでABAB……である。AlへのN注入によりAlNが形成された場合、結晶構造はABCABC… → ABAB…へと相転移したことになるが、そのときの方位関係は両者の最密面であるAlの $(1\ 1\ 1)$ 面とAlNの $(0\ 0\ 1)$ 面が最も自然な成長方位であると考えられる。

3.2.4 赤外分光

図2.13は、50keVの N_2^+ を注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの変化を示す。縦軸には透過率を任意スケールで目盛っており、この結果によると、スペクトルの形状はN注入量と共に変化しているのがわかる。図中(a)の注入量が 2×10^{16} ions/cm²と比較的少ない場合には、波数 680cm^{-1} と 920cm^{-1} 付近に2つの吸収ピークが見られる。これは、Al-N結合の固有振動スペクトルと思われる。注入量が $1 \sim 2 \times 10^{17}$ ions/cm²の(b)、(c)では、短波数側のピークが消滅し、長波数側のピークだけが観測され、その極大吸収は 940cm^{-1} 付近で若干シフトしている。さらに、 8×10^{17} ions/cm²の注入量の(d)では、吸収ピークの位置は逆に短波数側にシフトして 880cm^{-1} 付近になる。このように、注入量が増加するに従ってAl-N結合のモードが変化していく。

同様に、図2.14は100keVの N_2^+ を注入したAl表層の赤外吸収スペクトルのN注入量依存性を示す。このスペクトルを見ると、図中(a)、(b)の 2×10^{17} ions/cm²以下の注入量ではAlNの吸収を半分に切ったような形状を示しているが、 1×10^{18} ions/cm²以上注入した(c)、(d)では、波数 850cm^{-1} 付近にAl-N結合によると思われる固有振動スペクトルが現れているのがわかる。このことは、Nの注入量が 2×10^{17} ions/cm²以下では、赤外分光的にAlNはまだ存在していないが、 1×10^{18} ions/cm²以上の注入量でAlN化合物が形成されたことを示唆する。

さらに、150keVの N_2^+ を注入したAl表層の赤外吸収スペクトルのN注入量依存性を測定した結果が図2.15である。図中(a)の 2×10^{17} ions/cm²の注入量では極大吸収は 940cm^{-1} であるが、注入量がそれ以上になると極大吸収は長波長側へシフト

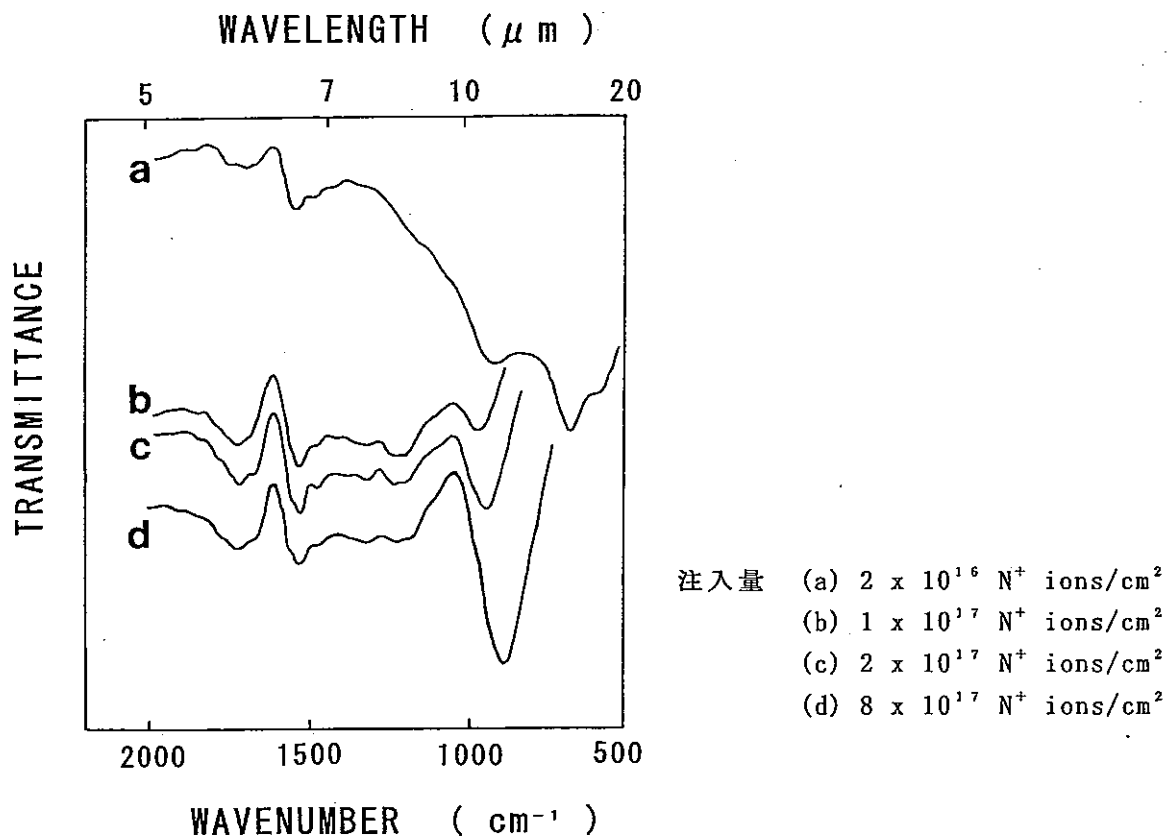


図2.13 50keV, N_2^+ イオン注入したAlの赤外吸収スペクトル

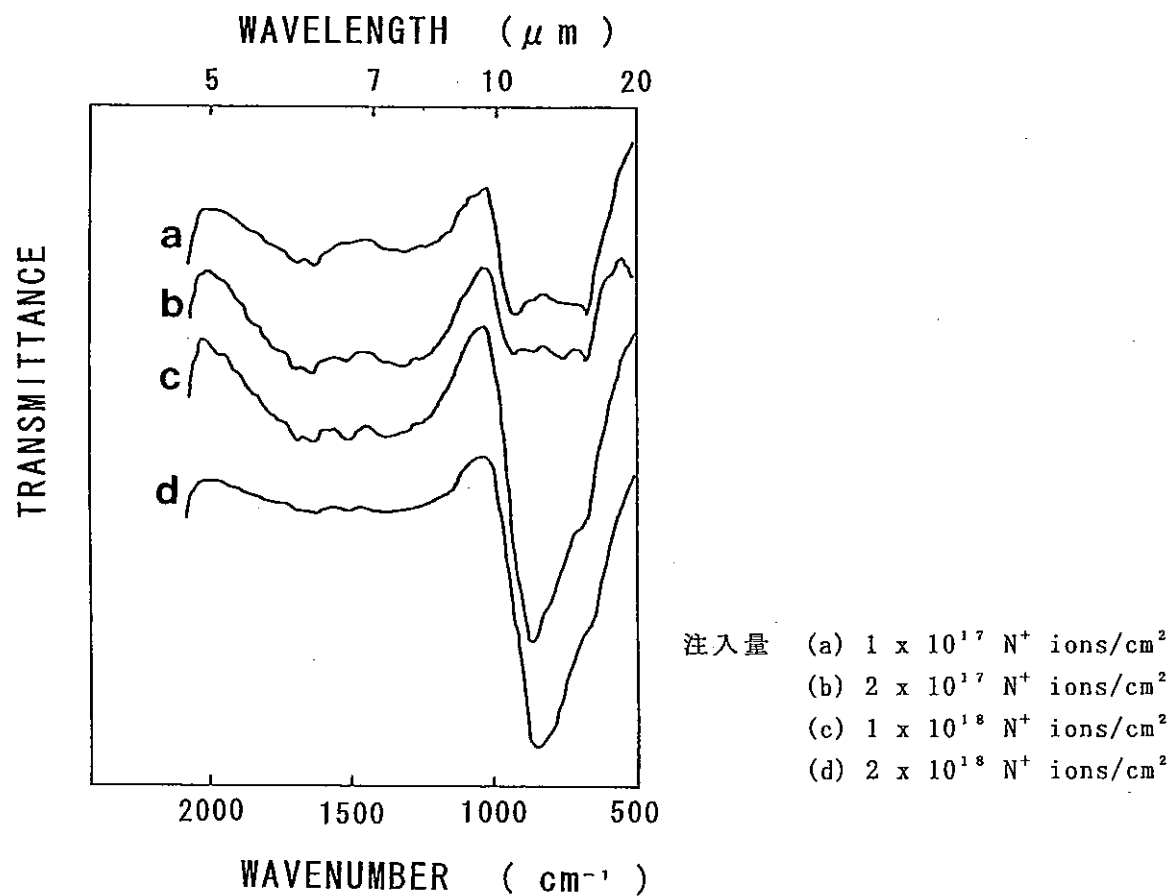


図2.14 100keV, N_2^+ イオン注入したAlの赤外吸収スペクトル

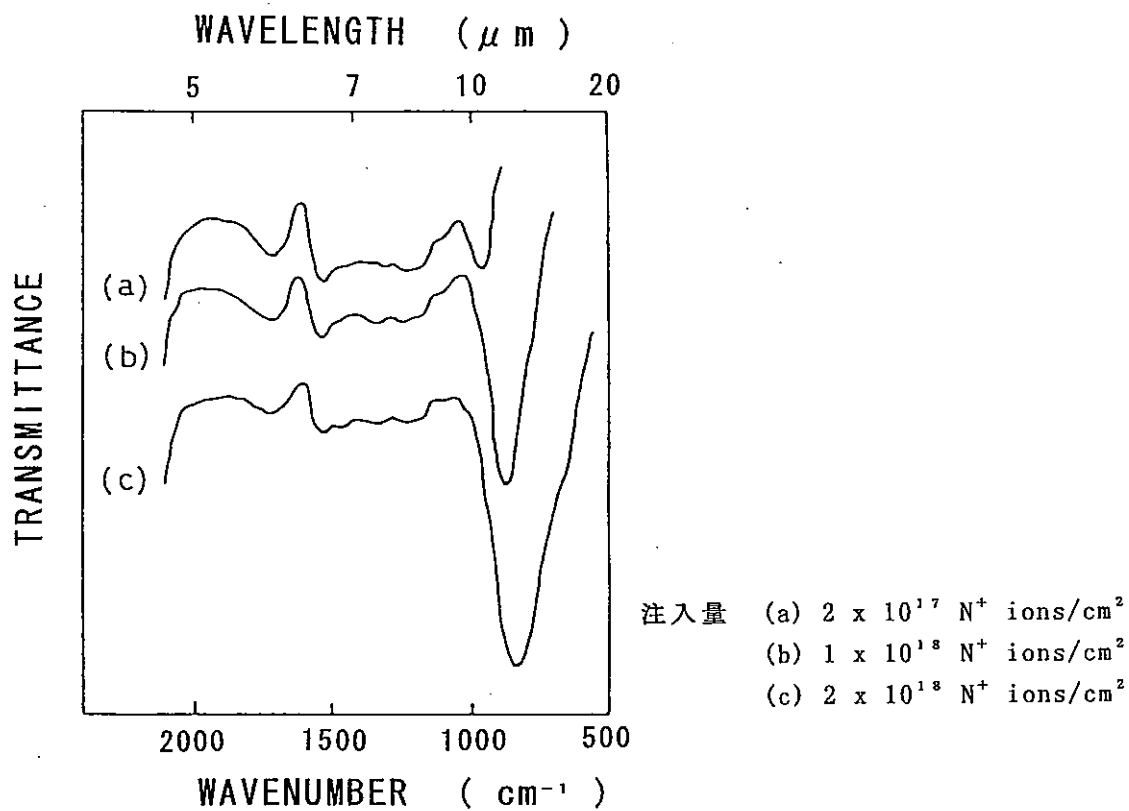


図2.15 150keV, N_2^+ イオン注入したAlの赤外吸収スペクトル

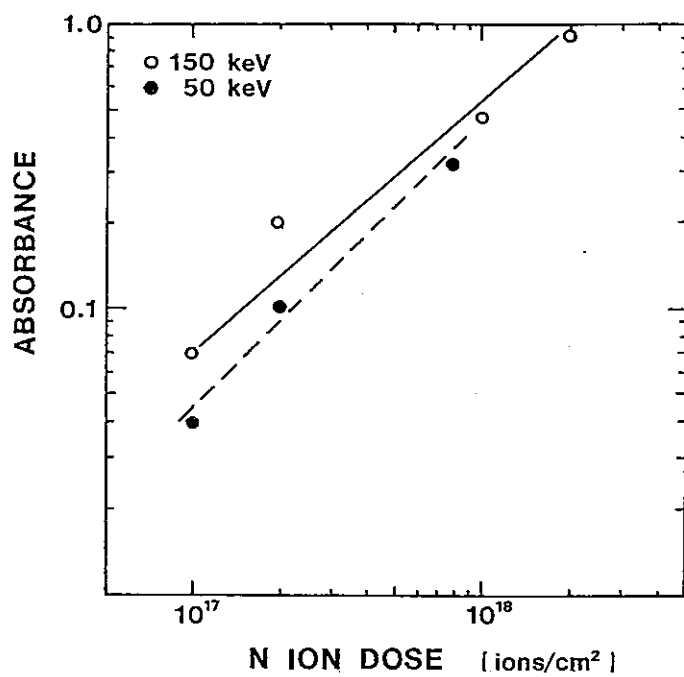


図2.16 AlへのNイオン注入量と赤外吸収スペクトル（吸光度）の関係

し、 2×10^{18} ions/cm² で図2.14 と同様に 850cm^{-1} となる。

以上の結果を基に、Nイオン注入量と赤外吸収スペクトル（吸光度）の関係をまとめると、図2.16 に示すようなほぼ直線になることがわかる。これは、Nイオン注入量と共に吸光度が増加し、AlN化合物の形成が促進されていくことに対応する。

AlN に関して、赤外線吸収と反射およびラマン分光から主なフォノンの大きさが得られている^{82) ~ 86)}。それによると、LO(Longitudinal Optical)モードで 897cm^{-1} 、TO(Transverse Optical)モードで 664cm^{-1} の値が報告されている^{11), 86)}。また、最近では U. Mazur等⁸⁷⁾ によって、AlN膜の赤外分光学的な研究が詳細に報告されている。従来、CVD法^{11), 88)} やスパッタ法^{89), 90)} で作製したAlN薄膜のIR測定結果では、 660cm^{-1} 付近にTOモードによる吸収スペクトルが主に観測されている。また、イオン注入においても、I. M. Belyi等⁹¹⁾ の測定では 660cm^{-1} 、A. Singh等⁹²⁾ も 648cm^{-1} とTOモードであることを報告している。

今回の測定結果をみると、本研究のイオン注入で作製したAlNは低エネルギー、低注入量の場合を除き、ほとんどLOモードが観測された。TOモードに比べ、LOモードを報告した例は少なく、他には高周波化成スパッタリングで作製した伊藤等⁷⁶⁾ の報告がある。

この原因については、AlN中への酸素の混入による影響が考えられる。すなわち、Al-O 結合による吸収ピークは 900cm^{-1} 付近にあるため、酸素が混入すると Al-N のLOモードと重畳し、スペクトル強度が増加したと考えられる。また、用いた基板の違いによる影響も考えられる。すなわち、本研究ではバルクのAl板を用いているため、Al薄膜へのNイオン注入を行った場合と異なり、Al板からの反射もありこれと重なった影響も考えられる。

3.3 考 察

3.3.1 注入イオンの衝突過程と分布

一般に、イオン注入した粒子は図2.17 に示すように、固体基板原子と衝突を繰り返し、エネルギーを失って静止する。このイオンの飛跡は毎回異なるため、注入イオンは基板表面からある深さで最大濃度になり、それを中心とほぼガウス型分布をとる。注入イオンの分布については、半導体デバイスにおける不純物ドーピング法としてSiへのイオン注入などで詳しく調べられてきた。これらの実験結果は、LindhardらによるLSS理論⁵⁹⁾ と比較され、予測分布と実験結果とは比較的良く一致する。

ことが知られている。しかし、不純物添加においてはその注入量は通常 10^{16} ions/cm² 程度までであり、注入イオンの振舞に対する理論的、実験的考察も主に低濃度注入に対して行われてきた。

これに対し、本研究のような金属へのイオン注入では半導体を対象とした不純物添加とは異なり、その概念は物質合成もしくは低温処理による高温安定化相の形成にある。従って、材料の改質効果が顕著に現れてくるのは注入量が半導体への場合に比べ2桁以上多くなり、この場合に利用されるイオン注入量は $2 \sim 5 \times 10^{17}$ ions/cm² と注入したイオンの最大濃度は母材に対し20~30%程度である。さらに、注入量の増加に伴い注入層の組成比が大きく変化する場合、特に注入イオンの最大濃度が母材の原子濃度を越えるような条件でのイオン注入では、注入層の組成、構造の予測は上記理論では困難であった。

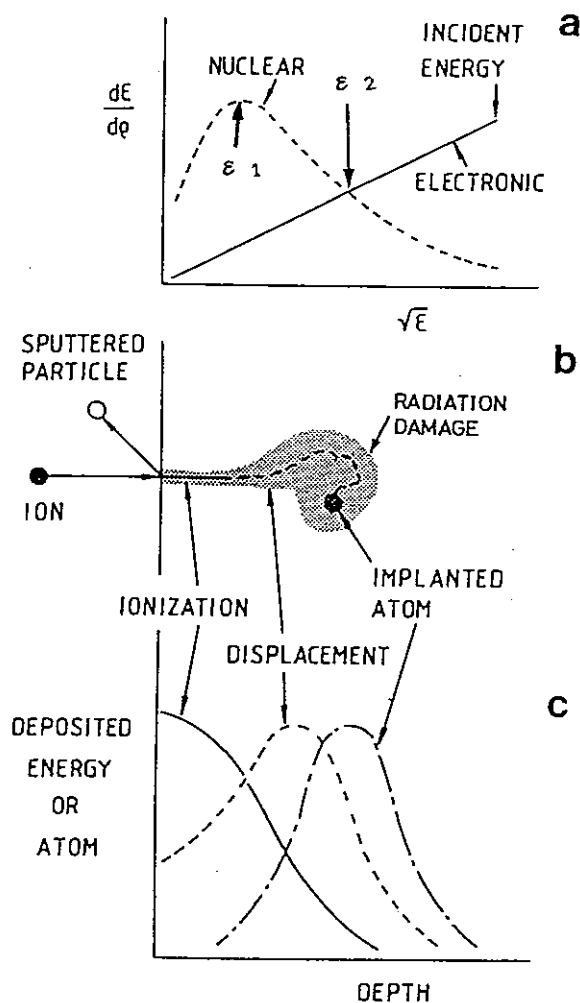


図2.17 固体へのイオンビーム照射の概要
 (a) 粒子の運動エネルギー (ϵ) と弾性・非弾性衝突によるエネルギー損失 ($d\epsilon/d\rho$) の関係
 (b) 基板原子と衝突した入射イオンの振舞
 (c) 非弾性衝突によるイオン化, 弾性衝突による照射損傷, および注入イオンの深さ方向確率分布

本研究においても図2.3~5の実験結果で示したように、注入したNの分布はN注入量の少ない時にはガウス分布を示すが、注入したNイオンの濃度が基材のAlの原子密度に匹敵するか或はそれ以上の量を注入すると、Nの分布は基板のAl濃度を越えたガウス分布とはならず、その上底がAlNの形成に対応した台形状の分布を示した。すなわち、基板のAl濃度を越えた多量のNをAlに注入するとAlNが形成され、それ以上にはNは濃化せず、余剰のNはAlN層の厚みを増加させる。余剰に注入したNは注入した瞬間にはガウス分布を形成したとしても、再移動して台形状の分布を形成する。このとき形成されたAlNは、AlとNの比が1:1のAlN単一相である。AlN_x (x>1) となるような新しい物質の創製はなく、熱力学的に安定なAlNを形成する。このような多量注入におけるイオンの分布は理論計算では予測できないことである。このことを確かめるため、実験結果と計算結果の比較を行った。

図2.18は、Alへイオン注入したNの分布をスパッタリング効果を考慮しないで計算した結果を示す。計算に当たってはLSS理論を基礎とし、また注入基板は非晶質、確率分布はガウス型であると仮定した。

比較的低い注入量、すなわち注入中に起こるスパッタ効果が無視できる場合、注入したイオンは基板表面からある深さで最大濃度になり、それを中心にほぼガウス型の分布をする。スパッタがないとした場合、注入イオンの最大濃度は注入量の増加と共に単調に増加する。注入量の増加は、注入イオンの最大濃度を基板の原子密度と等しくさせ、やがて越えさせることが予測される。

しかし、スパッタリングによる表面の削り取り効果は固体基板にイオン照射された時に本質的に起こる現象である。従って、注入粒子の最大原子濃度が基板原子に対して10数%以上になる多量注入の場合、スパッタリング効果を考慮した注入イオン分布を考えなければならない。

図2.19は注入イオン自身によるスパッタリング効果が注入イオン分布へ影響することを示す計算結果である。この計算においては以下の仮定をした。すなわち、多量注入により組成が変わってもスパッタリング率は注入初期から一定の0.3atoms/ionである、選択スパッタはない、注入により基板密度は変化しない、イオンの飛程分布はLSS理論に従うなどである。スパッタ率が小さいと、注入イオンの最大濃度は注入量の増加にほぼ正比例して増加し、基板原子密度を遥かに越えることが予測される。しかし、実際は図2.3~5の実験結果で示したように注入イオン濃度は基板濃度を越えず、台形状分布を形成している。

このように、化合物形成を目的とした多量注入ではイオン照射自身に本質的に伴うスパッタリングによる削り取り効果や、イオン照射による格子欠陥とイオンビームによる温度上昇の相乗効果による増速拡散が問題にされることがある。この場合、注入イオンの深さ分布は理論や多くの実験から予測されたガウス分布から外れるこ

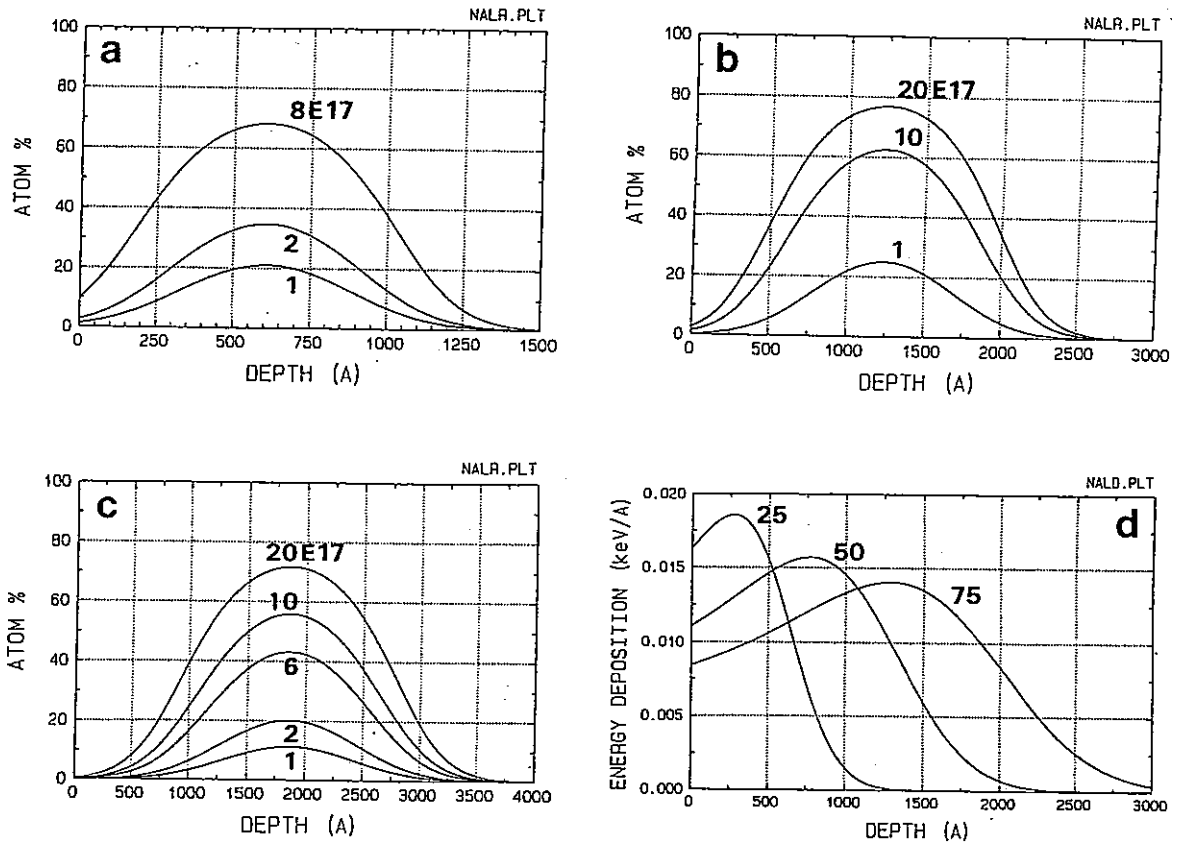


図2.18 Alへイオン注入したNの計算分布 (スパッタリング率: 0)

(a) 25keV, N → Al ; 注入量 (1E17, 2E17, 8E17)

(b) 50keV, N → Al ; 注入量 (1E17, 1E18, 2E18)

(c) 75keV, N → Al ; 注入量 (1E17, 2E17, 6E17, 1E18, 2E18)

(d) 損傷の分布

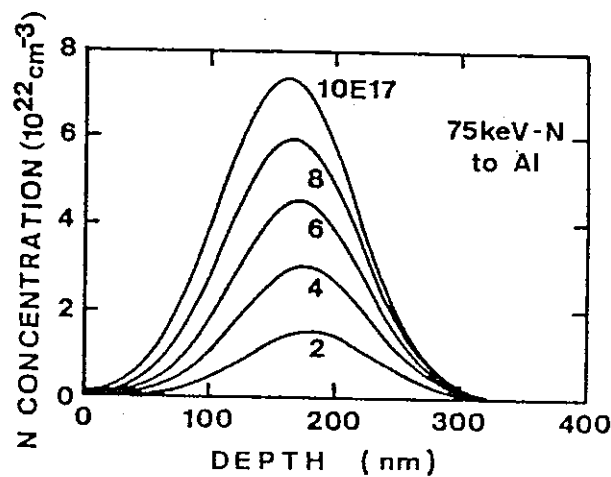


図2.19 Alへイオン注入したNの計算分布 (スパッタリング率: 0.3)

75keV, N → Al ; 注入量 (2E17, 4E17, 6E17, 8E17, 1E18)

とも多く、これらの結果はSiへのイオン注入で認められた注入イオンのガウス分布の形成と大きく異なっている。

同様な現象は、鉄へのCrやTiイオン注入においても認められており、 10^{17} ions/cm²以上のCrやTiイオンをFeに注入すると、濃度分布はガウス分布せず、最大濃度が最表面にあったり、イオンが予測よりも深くまで侵入することが報告されている^{93), 94)}。

3.3.2 N イオン注入による AlN の形成過程

— 自己イオンビーム励起結晶成長

イオンを固体材料表面に照射した際に生じる内部構造の変化や不純物原子の詰め込み効果は、照射層における内部応力の発生をもたらす。薄膜に関しては、スパッタリング法による薄膜には圧縮、蒸着法による場合は引張りの残留応力が生じるといわれている。

イオン注入による表面改質層に発生する残留応力は複雑で、種々の実験による計測結果にはまだ統一的な解釈がなされていないようである。注入層の体積膨張により、注入面に平行に圧縮応力が誘起されることが報告されている。

イオン注入は、母材の結晶性を破壊することもあるが、逆に注入部の結晶化を引き起こす場合もある。ここでは、このようなイオンビームによる結晶成長を化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などの作用に注目して、「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC)」という新しい結晶成長のモデルを提案し、その機構を考察する。

スパッタリング率が小さいと、注入イオンの最大濃度が注入量にほぼ比例して増加するため、注入イオンの最大濃度は母材の原子濃度を越えることが予想される。この現象は、半導体へのイオン注入でも認められ、SOI構造を形成するためのSiへの⁰注入—SIMOX技術—がその典型例である⁹⁵⁾。

しかしながら、本実験結果では注入イオン濃度が母材の濃度を越えず、内部から結晶成長することを示した。

注入したNの分布は、比較的低い注入量ではガウス分布を形成するが、多量注入を行うと、注入イオンの分布はガウス分布から外れ台形状の分布を形成するようになる。このような分布の形成は、分析に使用したArスパッタリングにより影響されて得られた分布ではなく、注入したイオンが一旦ガウス分布を形成した後に、二次的な効果によって移動した結果によると考えられる。台形分布の形成要因として、次

のようなプロセスを提案した。

- 1) 注入したNイオンは、母材原子のAlと結合し化合物を形成する。
- 2) 多量のN注入により母材内部に化合物が埋め込まれた結果、最大濃度付近に圧縮応力が発生し、蓄積される。
- 3) 最大濃度付近が全て化合物化すると、過剰に注入したNは圧縮応力を緩和するために、Nの低濃度領域側に移動する。
- 4) このNの移動の駆動力は、注入イオン自身の弾性衝突で発生する照射損傷であり、従ってNの移動方向は表面方向である。
- 5) このようにして移動したNはAlと結合し、AlN層として母材内部から結晶成長する。

このような現象を、「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC)」と名付けた。このプロセスをモデル化すると、図2.20 になる。このモデルにおける結晶成長は、化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果と考えられる。

一般に、イオン注入で利用するような高エネルギーを持つ粒子を固体に照射すると、種々の照射効果が誘起される。図2.17 に示したように基板物質の化学結合や結晶構造が破壊され、それに伴い照射損傷、格子欠陥、または歪などが発生し、表面の結晶性は破壊されアモルファス化し、結晶成長には適さないように考えられてきた。しかしながら、金属材料へのイオン注入では、本研究で示したようにアモルファス化せず、結晶成長が起こる。一方、半導体SiへのOやN注入でもOやNの台形分布の形成や酸化物や窒化物の形成も認められているが、この酸化物や窒化物は室温注入のままでは結晶質ではなく、結晶化するためには注入後のアニールが必要である。この点が金属の場合と異なる。なぜ結晶化したかについて、次に考察する。

3.3.3 AlN の結晶成長における N イオンエネルギーの効果

図2.8~10 のX線回折結果によると、注入するNイオンのエネルギーの大小により作製されるAlNの結晶成長に差が見られた。すなわち、同じ注入量で比較すると、Nイオンのエネルギーが大きい程AlNの結晶成長も大きく、小さいと逆に成長は少ない結果を示した。この原因について考察する。

イオンと固体との相互作用を衝突の立場からみると、固体原子は原子核とそれを取り巻く電子から成り立っているため、イオンと原子全体との弾性的衝突と、周辺の電子のみとの非弾性衝突過程に分けられる。その境界は通常のエネルギーとして数10keVであるので、もし衝突によるエネルギー損失の割合がLSS理論に従うとするならば、この境界のエネルギーより高エネルギーでの注入過程では電子的励起によ

ATOMIC CONCENTRATION [%]

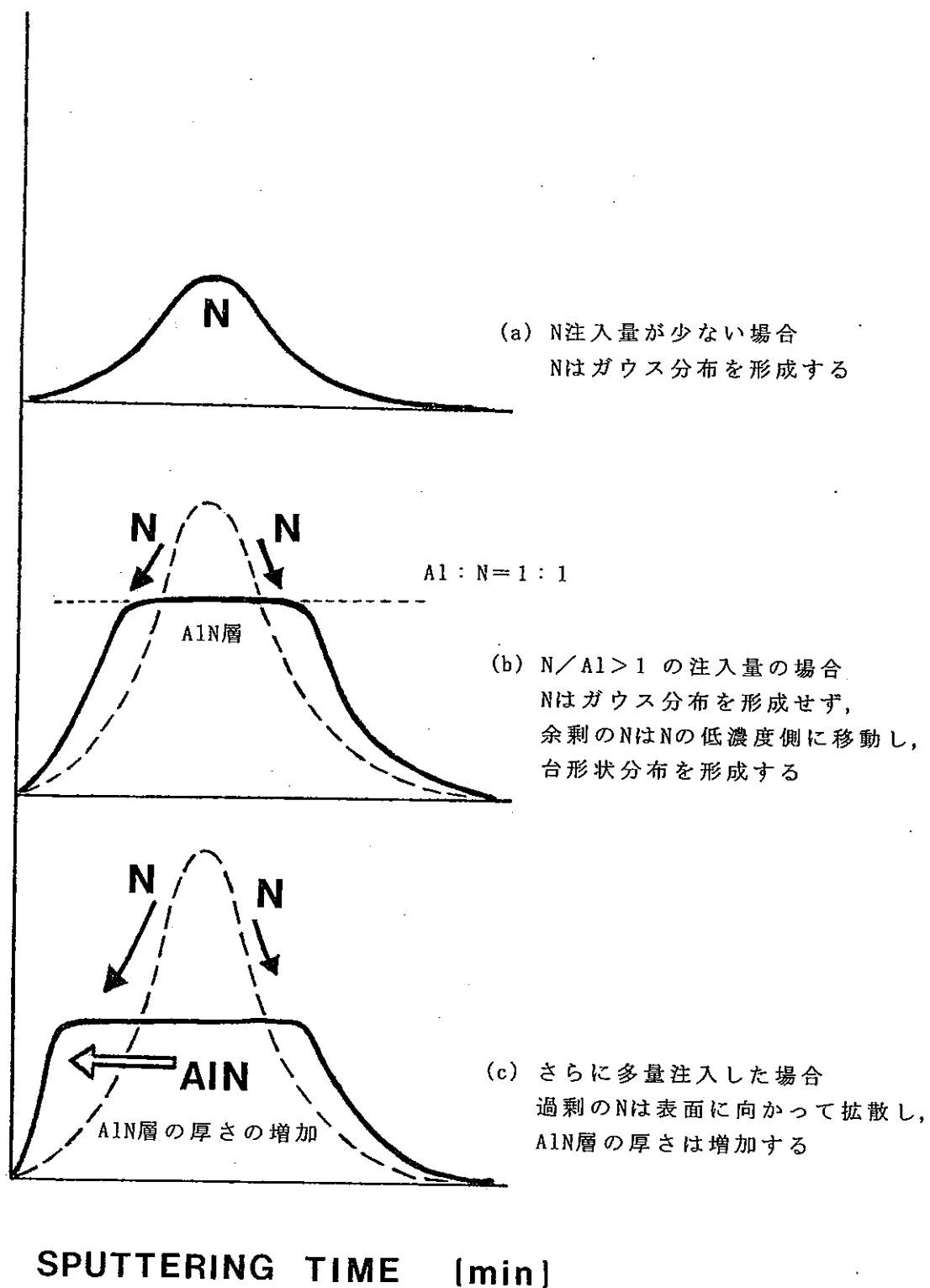


図2.20 AlへのNイオン注入によるAlNの形成過程

る非弾性衝突過程が中心となるのに対し、低エネルギーではイオンの原子と固体原子との核的弾性衝突が主要なものとなる。

図2.21 は、NイオンのAl中でのエネルギー損失（阻止能）のエネルギー依存性を計算した結果を示す。この場合の境界のエネルギーは約36keVである（図中の交差点A）。本研究ではNイオンのエネルギーとして、この交差点Aを前後する2つのエネルギーを用いている。すなわち、高エネルギー側では150keV（75keVのN），また低エネルギー側では50keV（25keVのN）を用いているが、これは弾性衝突と非弾性衝突過程の支配が逆転するエネルギーに対応する。前者は非弾性衝突過程が中心であるのに対し、後者の場合は核的弾性衝突が支配的となる。従って、150keVの高エネルギーの場合、核的衝突による基板原子の散乱は小さく、電子的衝突による基板原子のイオン化の方が大きくなる。これが結晶成長に影響すると考えられる。すなわち、結晶成長には照射イオンと基板原子との電子的衝突（非弾性衝突効果）が重要な役割を果たすと考えられる。低エネルギー側の50keVでAlNの結晶成長が少なかったのは、用いたイオンのエネルギーが核的弾性衝突が支配的な領域であったからで、わずかに結晶成長が起こったのは、同時に電子的衝突も引き起こされているとすればこの現象が説明できる。

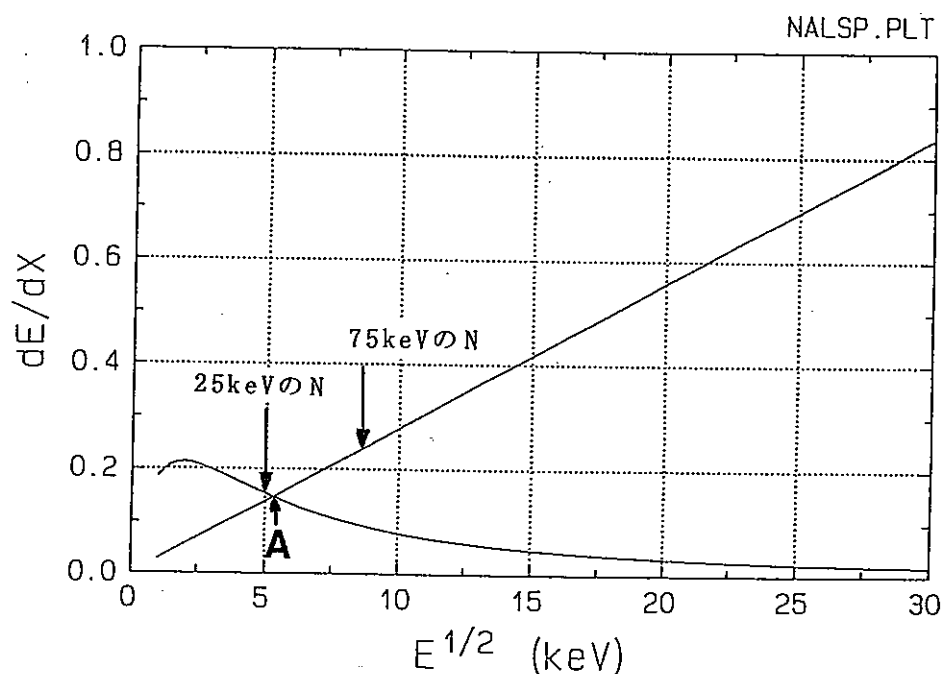


図2.21 NイオンのAl中でのエネルギー損失（阻止能）のエネルギー依存性

しかし、前述したようにイオンと基板原子との衝突は、電子的衝突のみならず核的弾性衝突も同時に引き起こすため、この効果も無視できない。自己イオンビーム励起結晶成長 (SIBIC) モデルでは、応力緩和のための原子移動の driving force として注入した自己イオンによる照射損傷が不可欠であると考えた。半導体Siへのイオン注入で多量の格子欠陥を発生する要因となった核的弾性衝突は、ここではNの再分布に重要な役割を果たすのではないかと推測される。

以上の考察から、AlNの結晶成長は核的弾性衝突により発生した多量の照射損傷と非弾性衝突による結晶成長促進効果の相乗効果によるものと考えられる。このことについては、第5節でさらに検討する。

3.3.4 イオンビーム照射による表面の結晶化、非晶質化の判別

一般に、Alを含めた金属とこれに照射するイオン種によって金属表層に形成される合金層の間には、結晶構造の変化に対する判別式があり、この分類によって注入後の相転移が大体予想されている。

イオン照射によって誘起される結晶-アモルファス相変態を定量化することは難しいが、Naiguib⁹⁶⁾とKelly^{97)~99)}はこの難易度を定める3つの基準、すなわち

- 1) 結晶の融点 T_m と結晶化温度 T_c との比,
- 2) 結合状態,
- 3) 結晶の対称性

を提案した。それによると、 $T_c/T_m \leq 0.3$ では照射によりアモルファス化が起こらず、 $T_c/T_m \geq 0.3$ の時にアモルファス化が起こること、またイオン性が高い程アモルファス化しにくい、すなわちイオン性が0.47以下の結晶はイオン照射によりアモルファス化するが、イオン性が0.59以上の結晶はアモルファス化しないことが示されている。

この判別式を用いて、Pavlovら⁷⁷⁾はAlへ各種イオンを注入したときに形成される相を説明している。彼らの実験結果によると、 P^+ 、 As^+ 注入により形成した AlP、AlAsはアモルファスで、 N^+ 注入で形成したAlNは結晶化することを示したが、その原因として基板の化学結合のイオン性の違いを指摘している。すなわち、AlNのイオン性は0.56と高いが、AlAs は0.47、AlP は0.46と低い。イオン性が高い程アモルファス化しにくいため、AlNが結晶化したと説明している。

また、Hohmuthら^{100), 101)} は金属-非金属イオン系の組合せにおいて、非晶質-結晶化の境界領域を求めており、その結果を図2.22 に示す。横軸に金属の原子半径、縦軸に非金属の原子半径をとり、非晶質化する場合と結晶である場合をプロットするとその境界線が、いわゆるHagg則¹⁰²⁾によく一致することがわかる。すなわ

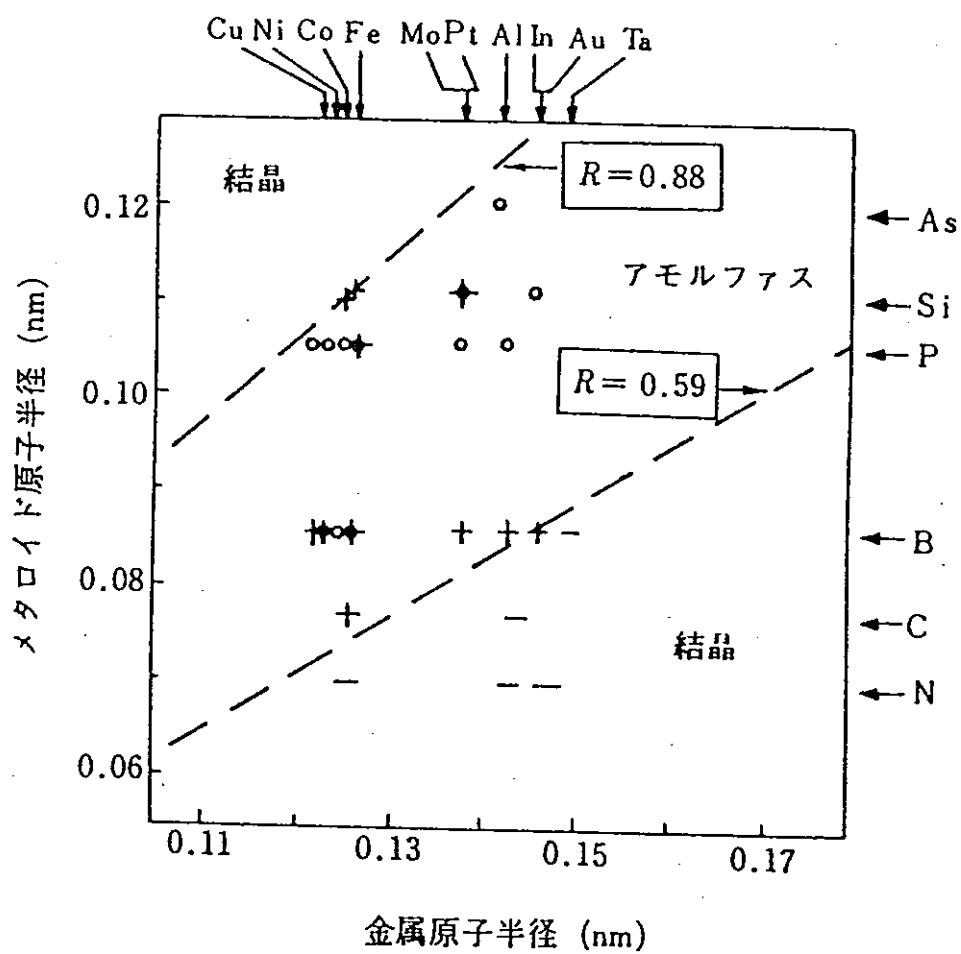


図2.22 基板金属の原子半径に対するメタロイド原子半径の比 (R) とメタロイドの多量注入によって形成された非晶質合金との関係 (○, + : 非晶質相, - : 結晶相)

ち、Hagg則は、金属と非金属の原子半径比 $R=r_{\text{metalloid}}/r_{\text{metal}}$ が $R<0.59$ のとき、非金属は金属格子の格子間原子位置を占め、単純な結晶構造をもつ化合物を形成するとし、もし $R>0.59$ ならば、複雑な構造をもつ化合物となるという法則である。従って、 $R>0.59$ に対して注入金属の格子内で単純な結晶構造をもつ相が核形成できず、非晶質相となるとみなすことができる。なお、上限境界線 $R=0.88$ は、液体急冷の場合の結果を参考として示したものであるが、イオン注入材の場合、必ずしも当てはまらない例も見い出されている。

図2.22 でAlとNに対して原子半径比 R をプロットすると、 $R=r_N/r_{Al}<0.59$ (r_N はN, r_{Al} はAlの原子半径) となり、この法則によると非晶質にはならず、結晶化することになる。

以上の2つの判別式や法則によると、AlNは非晶質とならず結晶化することが予想されている。これは、本研究の実験結果と一致する。このようなイオン注入による結晶化に関するモデルとして、Carter^{103), 104)} は衝撃波モデルを提案している。それによると、固体にイオン照射した場合、衝突カスケードが生成し、スパイクによるエネルギー消失が超高速衝撃波をもたらし、これによる急激な温度と圧力の上昇が相転移を起こすと述べている。Hugoniot-Rankine式¹⁰⁵⁾ に基づく解析によると、50keVのNをAlに注入した場合、圧力はおおよそ45GPa、温度はおおよそ1300℃に達し⁸⁰⁾、これがAlN結晶の核形成を可能にしたと考えられる。

このような結晶質のAlN化合物は、注入イオン元素と基板物質との反応が生じて合成されたものである。窒化物は母体金属中で形成されるので、母体と適当な構造的関係を持つ層が出現する。本研究の場合、AlNは単一の相として現れるため、イオン注入のように非平衡プロセスであっても生成自由エネルギー、または生成熱が大きな負の値を示す系は熱力学的法則に従って窒化物を形成すると考えられる¹⁰⁶⁾。

同様な結果は、B. X. Liuらによっても報告されている。それによると、数10~100 keV の N^+ イオンを各種金属に $\sim 10^{17}$ ions/cm² の注入量を室温で注入し、表面層における窒化物形成をX線回折法によって調べ、熱力学、構造、温度、エネルギー等に関する考察を行った結果、AlNは単一の相として現れることが報告されている^{107), 108)}。

この結果は、イオン注入は非平衡であるが、イオンビームが固体表面で誘起する化学反応では、化学結合の形成についても局所的平衡状態で起こることを示唆する。これは以下のように考えられる。固体にイオン照射した場合、衝突カスケードが生成し、一時的に熱スパイクと呼ばれる励起状態が出現する。この励起状態はもちろん非平衡状態にあると考えてよいが、その寿命は一般に $10^{-10} \sim 10^{-11}$ 秒程度である。固体の格子振動の周期は 10^{-13} 秒程度であり、励起状態の寿命はこれよりはる

かに長い。従って、熱スパイク内の短時間では局所的に疑似平衡が成り立つと考えられる。照射によって生成する励起状態の寿命が、一般に固体の格子振動の周期より長い場合、この反応もある程度平衡論的に取り扱うことができ、結果的に熱力学的パラメータに従うようになる^{109), 110)}。

第4節 N イオン注入による AlN の作製 (質量分離しない場合)

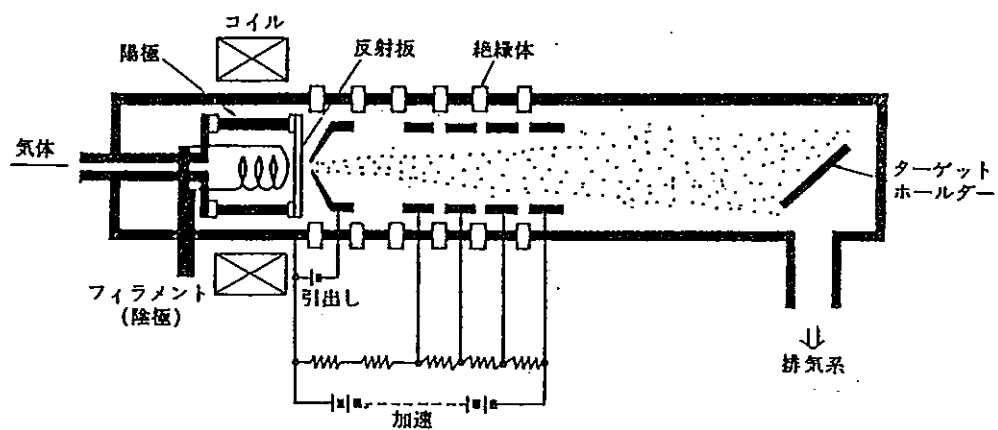
本節では、質量分析器のない実用的な窒素イオン専用注入機を用いて、前節と同様な評価を行った結果を述べる。質量分離しない場合の窒素イオンは、 N_2^+ と N^+ の混合イオンになる。また、注入室の雰囲気は窒素雰囲気になっていることなどが質量分析器を有するイオン注入機と異なる。このことが酸素の内部への混入が少なく均質なAlN層の製造を可能にすることを示す。

4.1 実験

4.1.1 試料の作成

用いた試料は、日本軽金属㈱製のAl多結晶、および単結晶である。Al多結晶は圧延した純度99.99% (4N) の純Al板、および磁気ディスク用Al-3%Mg合金を用いた。Al単結晶は偏析法で作製したもので、この場合の結晶方位は(1 1 1)である。試料サイズは、いずれも $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 、厚さ1mmの板とした。注入前には、アセトンおよびトリクロロエチレン中での超音波脱脂洗浄を行った。

イオン注入は、実用的な窒素イオン専用注入機である Zymet社製イオン注入機Z-100 (以下 Zymet Z-100 と呼ぶ)^{111), 112)}を用いた。装置の概要、および原理図を図2.23に示す。この Zymet Z-100 は、高イオン電流密度 (最大出力 100kV, 4mA) を実現させるため、直進型イオン注入機で質量分析器を有していないことに特色がある。高純度窒素ガスをアーク放電によりイオン化し、引き出したイオンを質量分離をしないでそのまま試料に照射される。このとき、得られる窒素イオンビームには、分子状イオン (N_2^+) と原子状イオン (N^+) が含まれるが、 N_2^+ と N^+ のイオン



——イオン源———ビームオプティクス系——

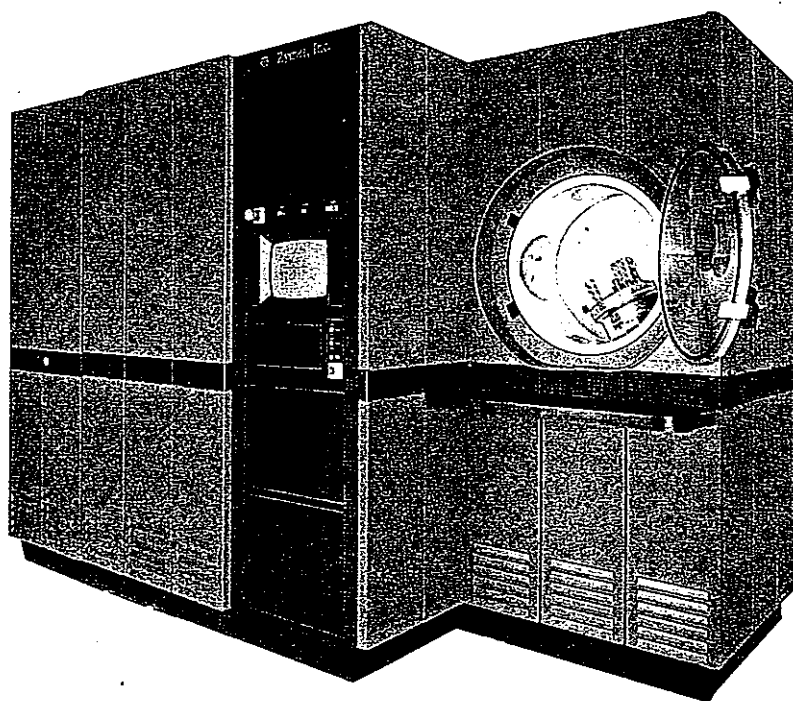


図2.23 Zymet社製イオン注入機 (Z-100) の概要

種の比は、およそ 3:2 の割合であり、窒素の原子の数の比では、3:1 である。このため、質量分析を施さない窒素イオン注入では主に窒素分子イオンを注入したことに対応する。また、イオンビームの均一性を得るために、ビームをディフォーカスさせ、イオン源の首振りを行うと同時に試料ホルダーも駆動できるようになっている。本実験における注入条件を表2.8 に示す。

表2.8 Zymet Z-100 によるイオン注入条件

加速電圧	: 90 kV
イオン電流	: $\sim 3 \text{ mA} / 400 \text{ cm}^2$
注入量	: $5 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
注入温度	: 室温
注入中の真空度	: $\sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

この場合、 N_2^+ と N^+ が同時に注入されるため、窒素原子 1 個当りの持つエネルギーに換算して取り扱われる。すなわち、加速電圧 90kV の N_2^+ 注入は加速エネルギー 45keV の N^+ 注入に相当し、90kV の N^+ 注入は 90keV の N^+ 注入に相当する。

4.1.2 分析方法

質量分析なしで窒素イオンを注入した Al 表層の組成分布、結合状態、及び結晶構造について、前節の質量分析した場合と同様に、各種の分析を行った。その分析内容を以下に示す。

- 1) 深さ方向の組成分布 : 5keV の Ar イオンスパッタを併用した AES
- 2) 化学結合状態 : MgK α を X 線源とした XPS
- 3) 注入層の結晶構造 : CuK α を X 線源とした θ -2 θ 法による X 線回折
200kV の電子線による透過電子顕微鏡観察、および電子線回折、なお透過電顕用試料はブロムメタノール試薬で Al 基板を溶解し、注入層のみを膜として分離して作製。
- 4) 赤外分光 : ATR (Attenuated Total Refraction) 法により Al-N, Al-O の吸収スペクトルを測定

4.2 結果

4.2.1 組成分布

第3節の質量分離された N_2^+ イオンビームを用いた場合と比較して、窒素の専用注入機である Zymet Z-100 を使用した場合、高純度化のための質量分離器が取り除かれているため、窒素イオンビームには N^+ イオンと N_2^+ イオンが含まれ、その比は 2:3 で、窒素の数の比では 1:3 である。このため、これらの割合は注入元素の深さ分布や注入量の不正確さの要因になる。

図2.24 は、Zymet Z-100 を用いて、90kVのNを 1×10^{18} ions/cm² 注入したAl表層のAESによる組成分布、およびAESスペクトルの形状変化による結合状態の推移を示す。AESスペクトル形状の推移を見ると、図2.6 で示した結果とほぼ同様であることがわかる。従って、NとAlとの結合状態の推移も同様な傾向にあると考えられる。しかしながら、図2.3 ~ 図2.5 で示した質量分離したときの N_2^+ イオンビームによる組成分布と比較して、2つの相違点があるのに気が付く。まず、酸素の混入がきわめて少なくことである。すなわち、酸素は表面の極近傍のみに検出されており、母材内部への拡散型の侵入は見られない。この結果、母材のAlとほぼ 1:1 の比でNが分布していることがわかる。

次の相違点は、図2.3 ~ 図2.5 の各(c)で、Nを多量に注入したときのNの分布で見られたAlとの界面付近でのNの過剰（以下これをこぶと呼ぶことにする）は、この場合は認められないことである。これらの原因、すなわちなぜ酸素の混入が抑制されたか？、およびなぜこぶが発生しなかったか？ については後で考察することにする。

4.2.2 結合状態

図2.25 は、図2.24 の組成分布でスパッタ時間5minにおけるNイオン注入したAlのXPSスペクトルをサーベイした結果を示す。Al, N, Oの他、不純物C, およびスパッタ用に用いたArが検出されている。

まず、75eV 付近の Al2p のピークからAlの結合状態を調べると、これはAlとOの結合エネルギーに対応する。このとき、図2.7 でみられたAlとNとの結合によって生じる 73.8eV 付近のピークは観測されていない。従って、この場合のAlの結合状態は窒化物より酸化物であると考えられる。

次に、400eV 付近の N1s のピークをみると、図2.7 の N1s の結合エネルギー値 396~397eV に比べて若干シフトしているのが見られるが、これはAlNの結合エネルギーに相当する。従って、NがAlNの形でAlと結合していることを示す。

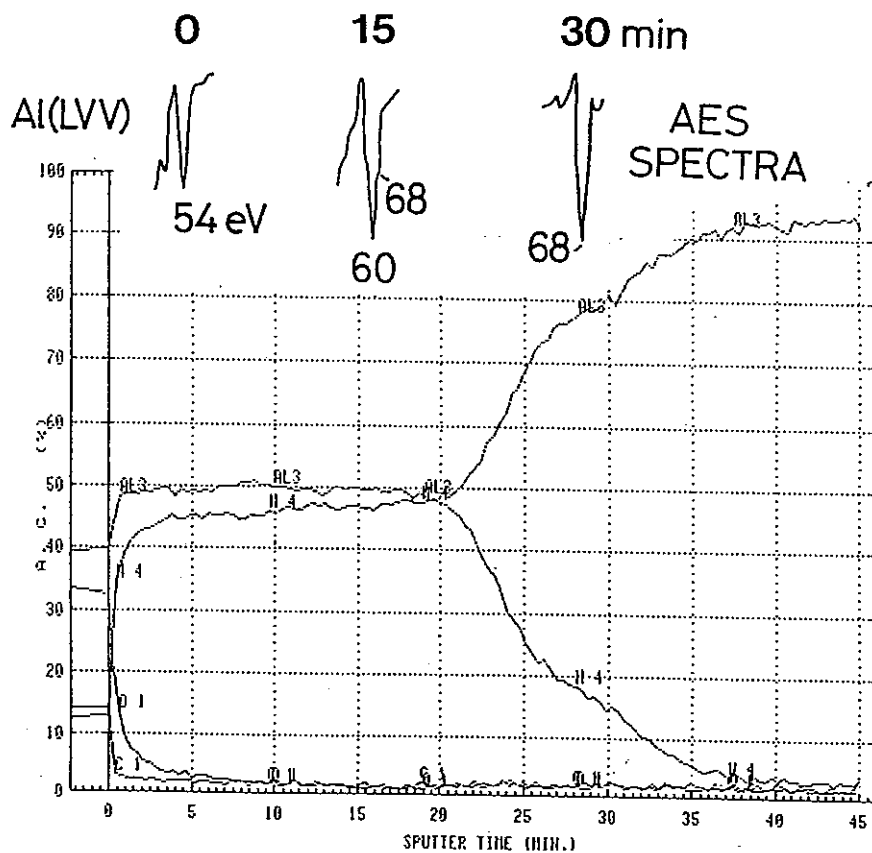


図2.24 Z-100 を用いてNイオン注入したAlのAESスペクトルの変化と深さ方向の組成分布
(加速エネルギー: 90kV, 注入量: $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

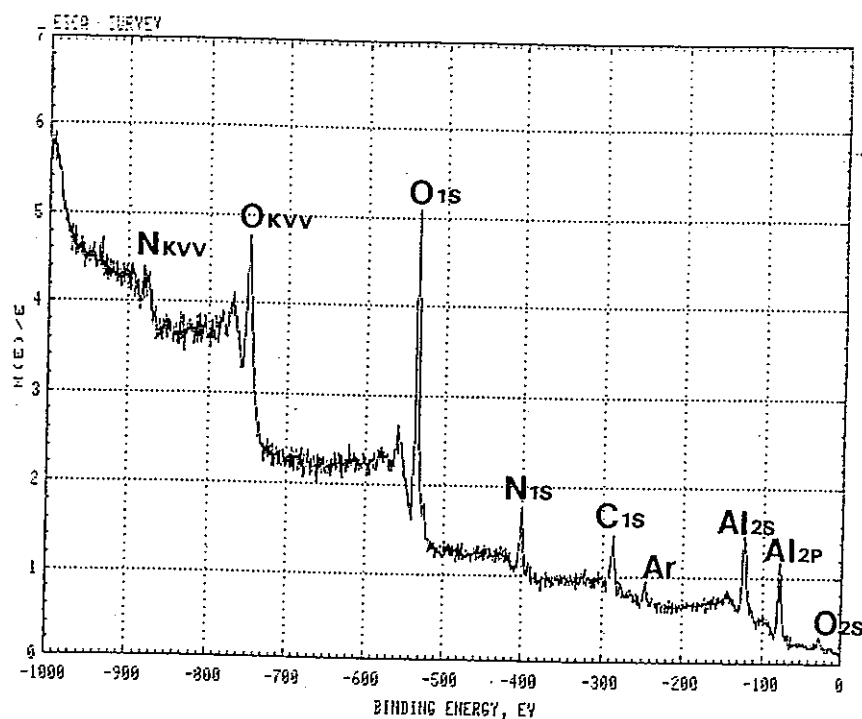


図2.25 Z-100 を用いてNイオン注入したAlのXPSスペクトル
(加速エネルギー: 90kV, 注入量: $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

また、結合エネルギーが 530eV 付近にみられるかなり強いピーク $O1s$ は、 O が Al と化学的に結合して酸化物を形成することを示す。

以上の結果から、表面から5minスパッタした地点での Al の結合状態は、酸化物と窒化物との混合物であると考えられる。

4.2.3 結晶構造

N 注入した Al 表層の構造を評価するために、 $\theta-2\theta$ 法による X線回折による分析を行った。図2.26 は、90kVの N イオンを注入した各種 Al の XRD回折パターンを示す。このとき、基板には純 Al 、 Al 合金 (3%Mg)、および Al 単結晶を用いた。まず、純度99.99%の純 Al 基板に 1×10^{18} ions/cm² の N を注入したときの結果を図2.26(a)に示す。この回折パターンを見ると、窒素を質量分離した図2.9 の XRD結果と同様に、母材である Al 自身の回折線の他に、 $(0\ 0\ 2)$ に強く配向した AlN のピークが検出されているのがわかる。また、AESやXPSの結果で検出された Al の酸化物は、ここでは検出されていない。従って、 AlN の c 軸配向性に及ぼす窒素イオンの質量分離の影響は特にないと考えられる。

次に、基板が Al 合金 (3%Mg) の場合について、注入量の変化による効果を調べた結果を図2.26(b)、(c)に示す。これを見ると、 AlN の $(0\ 0\ 2)$ の回折ピークが N の注入量とともに増加しているのが観察される。この結果も、図2.10 の結果と同様であることがわかる。

また、 Al 単結晶基板に N 注入したときの XRD回折パターンを図2.26(d)に示す。 Al $(1\ 1\ 1)$ 面に N 注入すると、 $AlN(0\ 0\ 2)$ が結晶成長しているのがわかる。この場合、基板の Al の方位と AlN の成長方位との関係、およびその依存性については明らかでない。

以上の XRD結果から、 Al への N 注入において、窒素イオンの質量分離の有無、およびアルミ基板の種類に依存せず、 AlN は基板面に垂直に c 軸配向するのが認められた。

さらに、注入層の微構造を解析するために、電子顕微鏡による透過観察および電子線回折を行った。この試料の作製に当たっては、第3節で述べたような方法と同様に注入層のみを基板の Al から分離・抽出した。この結果を図2.27 に示す。

図2.27(a)は、単結晶 Al 基板に N 注入したときの TEM像を示す。図2.11 と同様に、過剰の N 注入にもかかわらず、 Al 中には窒素のバブルやボイド等は観察されていない。従って、この場合も注入された N は Al と結合して AlN 粒子として存在しているものと思われる。

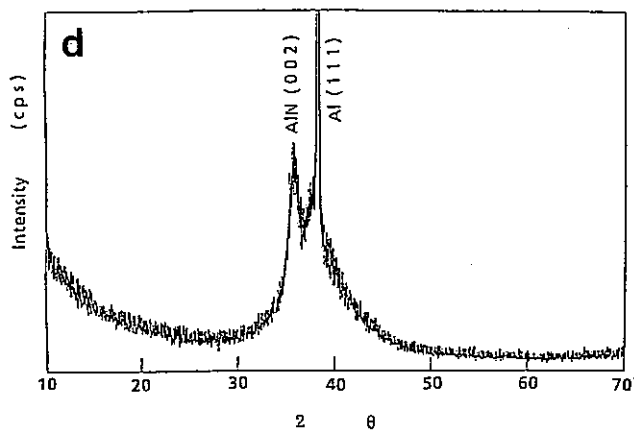
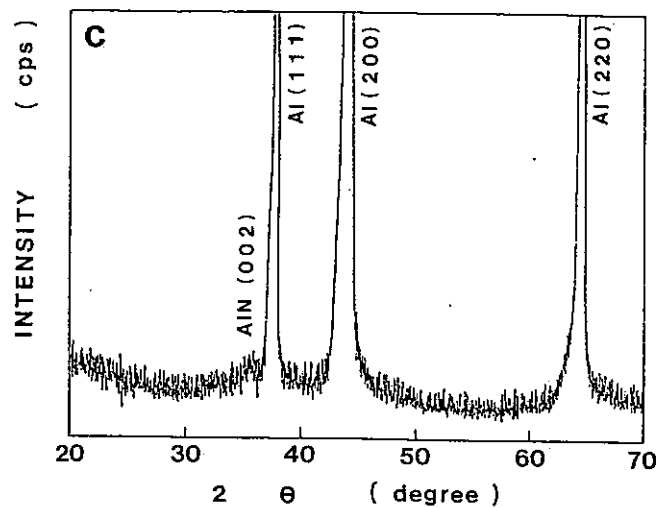
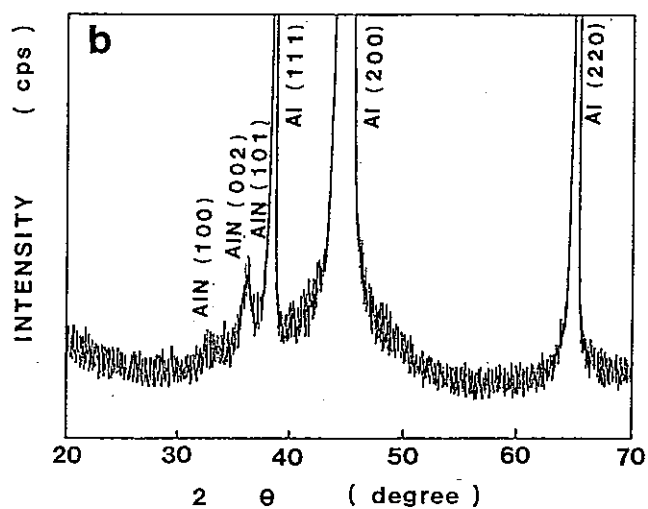
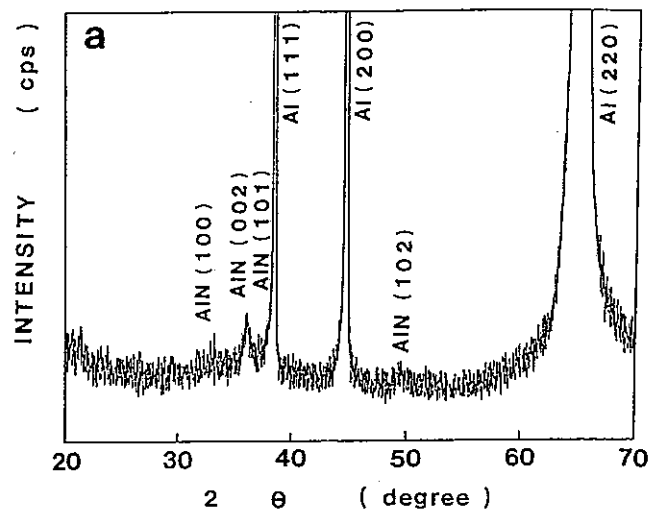


図2.26 Z-100 を用いてNイオン注入した各種Al基板のX線回折

- (a) 純Al (4N) : 90kV, 1×10^{18} N⁺ ions/cm²
- (b) Al合金 (3%Mg) : 90kV, 1×10^{18} N⁺ ions/cm²
- (c) Al合金 (3%Mg) : 90kV, 5×10^{17} N⁺ ions/cm²
- (d) Al単結晶 : 90kV, 1×10^{18} N⁺ ions/cm²

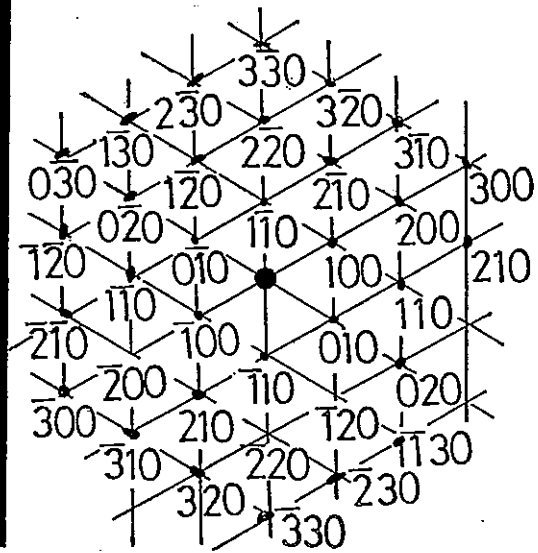
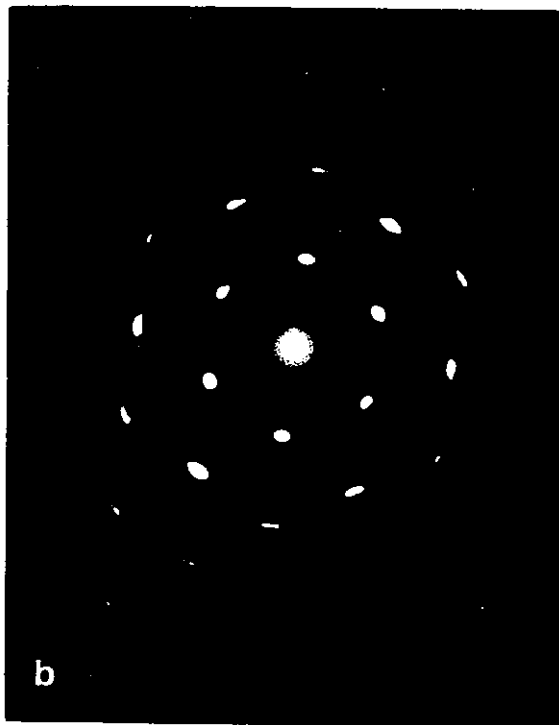
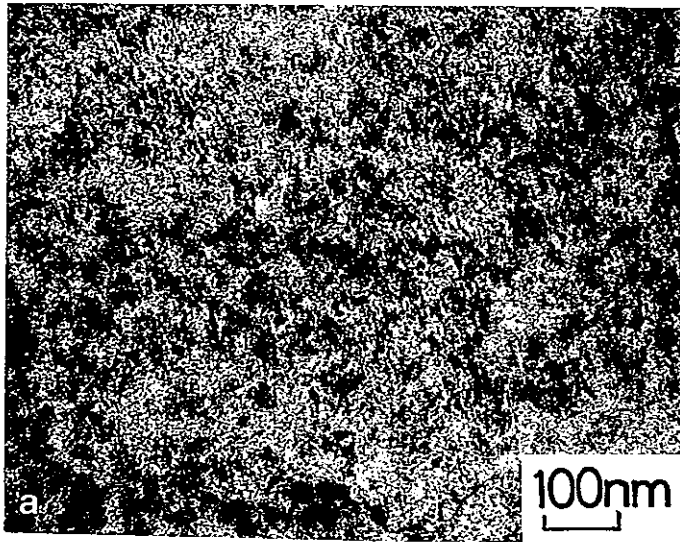


図2.27 Z-100 を用いてNイオン注入したAl単結晶の電子顕微鏡分析
 (加速エネルギー: 90kV, 注入量: $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)
 (a) 透過電子顕微鏡像
 (b) 電子線回折パターン

図2.27(b)は、TEM像に対応した電子線回折パターンを示す。この結果を見ると、回折パターンは六角形の斑点を示し、単結晶状となっているのがわかる。

これに面指数づけを行った結果、各斑点の指数の規則性、面間角度、格子面間隔はAlNと一致することが確認された。さらに、この図形から算出した格子面間隔d値をJCPDSカードと比較した結果、イオン注入で作製したAlNの格子定数は、JCPDSカードのAlNの値にほぼ一致することも確認できた。

従って、単結晶AlへのN注入において、窒素イオンの質量分離の有無にかかわらず、AlN単結晶が作製されることがわかった。

4.2.4 赤外分光

図2.28は、Z-100を用いてNイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルのN注入量依存性を示す。未注入のAl(図(a))と比較して、N注入と共に吸収スペクトルのピークが深くなっていくのが観察される。 5×10^{17} ions/cm²のNを注入したAlの吸収スペクトル(図(b))は、未注入のそれとあまり変わらずAlN化合物の形成はわずかとみられるが、注入量が 1×10^{18} ions/cm²以上になると、波数850cm⁻¹付近にAl-N結合によると思われるかなりシャープな固有振動スペクトルが現れるのがわかる(図(c), (d))。これは、図2.13~2.15に示した結果とほぼ同様な挙動を示しており、赤外分光学的にはAlN化合物が形成されたことを示唆する。

4.3 考 察

4.3.1 注入中の雰囲気の影響 —AlへのN注入時におけるO混入のメカニズム

質量分析器なしのZ-100を用いてN注入したAl表層をAESにより組成分布を分析した結果によると、図2.24に示したように酸素の混入がきわめて少ないことがわかったが、この原因について考察する。

質量分離した場合、混入する酸素の分布は図2.3~図2.5に示すように表面から母材内部まで拡散型に侵入しているのが認められた。まず、この現象について考えてみる。

図2.3~図2.5のAES組成分布から、酸素の混入量の割合を酸素の界面プロファイルの幅Wから見積ることができる。このとき、原子混合のパラメータ ΔW を次式で定義する^{113), 114)}。

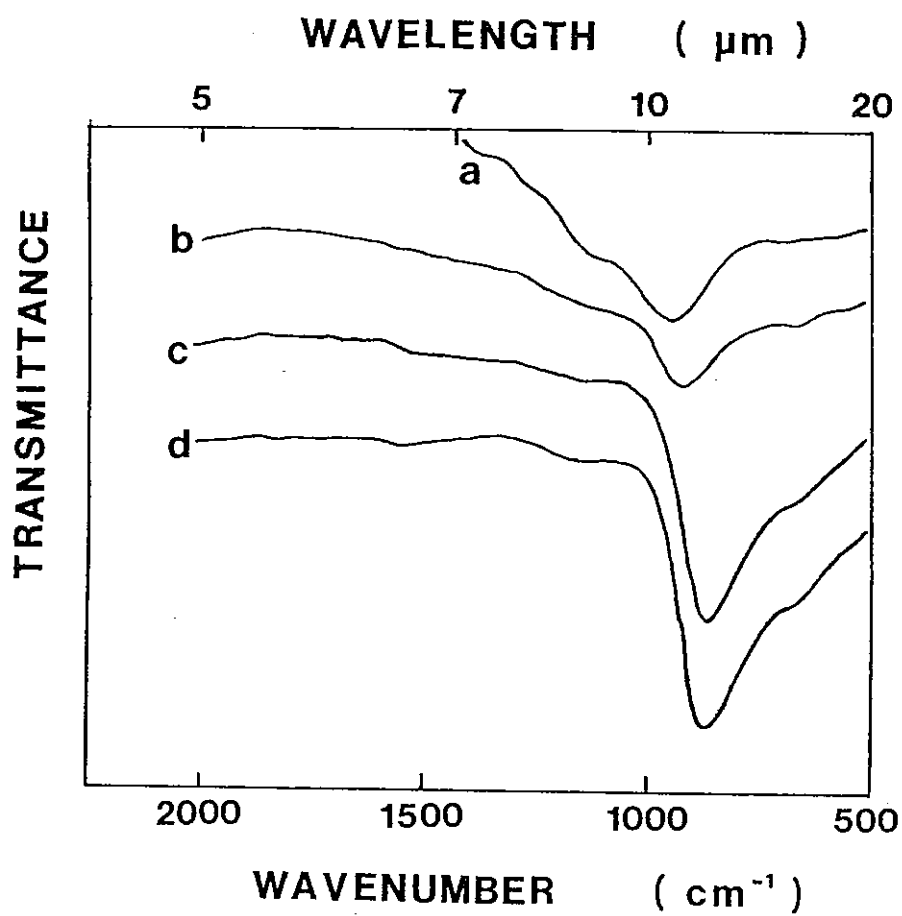


図2.28 Z-100 を用いてNイオン注入したAlの赤外吸収スペクトル
 (a) 未注入 Al
 (b) 5×10^{17} N⁺ ions/cm²
 (c) 1×10^{18} N⁺ ions/cm²
 (d) 2×10^{18} N⁺ ions/cm²

$$\Delta W^2 = W_1^2 - W_0^2$$

ここで、 W_0 と W_1 は、イオン照射前後において測定された界面プロファイルの幅である。また、一般に等方的カスケード・ミキシングが起こった場合には、 ΔW とイオン照射量 ϕ との間には界面幅の拡がりの照射量依存性があり、 $\Delta W \propto \phi^{0.5}$ の関係がある^{115) ~ 120)}。

図2.29 は、図2.3～図2.5 の酸素の界面プロファイルを基に測定した ΔW と N イオン照射量 ϕ との関係をプロットした結果である。 ΔW は、N イオン照射量 ϕ とともに増加し、N の加速エネルギーが 150keV の場合、 $\Delta W \propto \phi^{0.43}$ 、また 100keV の場合、 $\Delta W \propto \phi^{0.37}$ の関係が成立することがわかる。このときの指数 0.43 および 0.37 は、等方的カスケード・ミキシングの場合に予測される 0.5 という値より若干小さくなっている。

しかしながら、この場合に測定される ΔW の値の信頼性は、以下のような仮定に基づいている。すなわち、界面でのスパッタ速度が一樣であること、界面を横切る際にオージェ電子の発生効率に変化がないこと、さらに界面における偏析が起こらないことなどがあげられる。

以上の結果から、O の混入の割合は注入量の平方根にほぼ比例して増加していることが確認された。これは、イオンビームミキシングにおけるカスケード理論の関数と類似している。従って、窒素イオンビームの多量照射に伴い、基板のアルミ表面では以下のような現象が発生することが推定される。

まず、Al 表面は自然酸化皮膜の Al_2O_3 で覆われているから、Al への N イオン注入は Al_2O_3 膜を通してのイオン注入とみられる。一般に、本研究のように化合物形成を目的とした高濃度イオン注入の場合、イオン照射自身に本質的に伴うスパッタリングによる削り取り効果が発生し、基板表面はクリーニングされる。このとき、表面への残留ガスの吸着が促進され、吸着層内の原子はイオンビームにより基板内に添加されることがある。すなわち、表面から O がスパッタ除去されると同時に O は内部にノックオン注入される。このノックオン注入およびスパッタにより、表面の Al_2O_3 は酸素が不足して AlO_x となるが、残留ガスとの反応により Al_2O_3 に復元される。従って、Al への N 注入は Al_2O_3/Al のイオンビームミキシングと等価であるとみなされ、常に O がノックオン注入されるようになる。このようにして、O が混入したと考えられる。

それでは、図2.24 に示した質量分析器なしの Z-100 を用いた N 注入の場合は、なぜ酸素の混入がきわめて少なかったかについて次に考察する。

今回の実験で用いた質量分析器なしイオン注入機は、質量分析器を有する RIKEN Low Current Implanter に比べ、イオン電流密度は高いため、注入時間は短い。従って、表面酸化皮膜中の酸素がノックオン注入される割合は少なくなると考えられ

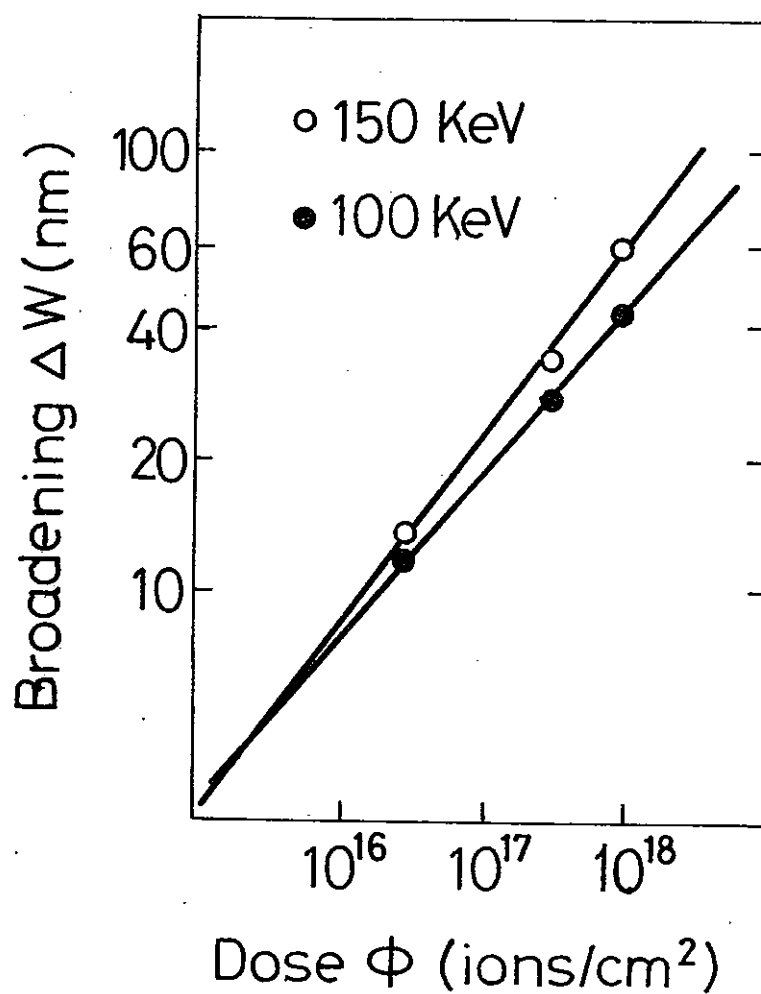


図2.29 AlへのNイオン注入の際に混入するOの侵入深さ (Broadening width) とN注入量との関係

る。また、注入室中の雰囲気はこの場合窒素になっている。一般に、質量分析器がなく直進型のイオン注入器の場合、注入室とイオン源は独立した雰囲気には制御することはできない。そのため、イオン源に窒素を用いた場合、注入室の雰囲気は窒素となると考えられる。本実験では、窒素イオン注入中の注入室の真空度は $\sim 1.3 \times 10^{-3}$ Pa で、注入室の残留ガスはイオン源で用いた窒素でほとんどで満たされているため、残留ガスから酸素がトラップされる確率は減少する。以上のような影響により、カスケードミキシング現象に起因する酸素のノックオン注入がこの場合抑制されたと考えられる。

従って、高電流密度を利用して注入時間を短くすること、および注入室内の残留ガス成分を窒素リッチに制御することで表面酸化皮膜中の酸素の混入は避けられる。

同様な現象は、FeへのTiイオン注入におけるCの混入で認められているが、この場合のCの混入は、超高真空を利用することで避けられる^{121), 122)}。

4.3.2 Zymet Z-100 で注入した窒素の分布 — 質量分析した場合との比較

図2.3～図2.5 で質量分離したNを多量に注入したときのAESによるNの分布をみると、Alとの界面付近ではNの過剰部分（こぶ）が観察された。ところが、今回の質量分離しない場合では図2.24 で示したように、AlとNの比はほとんど同じで、このこぶは認められない。この原因について考察する。

窒素イオンの質量分離の有無による違いは、質量分離した場合は N_2^+ イオンのみを利用しているのに対し、質量分離しない場合は N_2^+ の他に N^+ を含み、 N_2^+ と N^+ の混合イオンになっていることである。今回の Zymet Z-100 では、 N_2^+ と N^+ のN原子数の比は 3:1 で N_2^+ が主であるのに対し、 N^+ はわずかなものである。しかしながら、混合イオン中に含まれるこのわずかな N^+ がこぶをなくすのに重要な役割を果たすものと考えられる。この点に着目して考察を進める。

前節で考察したように、質量分離した N_2^+ を多量に注入すると、AlNが形成され、過剰のNは自己イオンにより発生した内部応力を駆動力としてNの低濃度側に移動するモデルを提案した。しかるに、過剰のNは注入が続く間は駆動力があるため移動できるが、注入後はもはやNの駆動源はなくなり移動できなくなる。その結果が図2.3～図2.5 の各(c)でみられるように、移動しきれない過剰のNがこぶとなって残留したと考えられる。

これに対し、 N_2^+ と N^+ の混合イオンを照射した場合、Al内部で両者が到達する距離（飛程）は異なり、これがこぶをなくすのに影響している可能性がある。本実験のように加速電圧が90kVの場合、 N_2^+ は45kVの N^+ で、また N^+ は90kVの電圧で各々加速される。従って、 N_2^+ と N^+ の加速エネルギーは異なり、Al内部での飛程

を N_2^+ と N^+ で比較すると、前者に対し後者は2倍長い。N原子数では N_2^+ が圧倒的に多いから、AlNの形成は飛程が短い N_2^+ が照射された付近から始まるとみられる。一方、 N^+ は N_2^+ より飛程が長いため、AlNの形成地点を通過するようになる。すなわち、 N_2^+ の多量注入によりAlNが形成されるが、同時に N^+ が照射されることによって、 N^+ は N_2^+ によって形成されたAlN層に照射損傷を誘起する。この結果、過剰のNはNの低濃度側に移動するための駆動力を得たことになり、こぶは消滅する。

従って、 N_2^+ と N^+ の混合イオン照射の場合、 N_2^+ によるAlNの形成と、 N^+ 照射による過剰のNの移動が同時に起こっているために、こぶは残留しなくなったと考えられる。すなわち、混合イオン中の N^+ がこぶをなくす効果があることが示唆された。

第5節 AlN形成におけるNイオン注入エネルギーの効果

前節までの結果で、窒素イオンの質量分離の有無にかかわらず、NイオンをAl板に室温で多量注入することにより、結晶質のAlNが成長することが確認された。本節では、このAlNの結晶成長に関して、注入エネルギーの観点から検討することを目的とする。すなわち、AlNの結晶成長に及ぼすエネルギー付与効果を、NイオンがAl中で失うエネルギーによって考察し、イオンビーム照射による結晶成長には非弾性衝突効果が重要な役割を果たすことを示す。

5.1 固体中でのイオンのエネルギー損失

固体中に注入された粒子の振舞いを予想するには、まず阻止能 (Stopping Power) のエネルギー依存性を考えるのが有効である^{123), 124)}。

イオン注入と呼ばれるエネルギー領域のイオンビームを固体に照射すると、図2.17に示したようにターゲットに入射したイオンは固体表層に侵入し、材料を構成する原子と相互作用をしながらその全エネルギーを失って静止する。入射イオンが基板中を単位長さ当り進む間に失うエネルギーが阻止能で、これにはその機構から核的阻止能 S_n と電子的阻止能 S_e の2種類がある。核的阻止能は、原子と原子との

衝突で生じる格子振動やはじき出しなどの弾性衝突で、電子的阻止能は電子の励起、電離などの非弾性衝突によりエネルギーを失う。弾性衝突したイオンの散乱角は大きく、大きなエネルギー損失が起こる。この多重散乱により多量の照射損傷が発生するが、照射損傷が欠陥としてどの程度残留するかは基板材料と注入イオンの組合せに依存する。一方、非弾性衝突の場合は1回の衝突によって失うエネルギーは小さく、また電子は原子に比べて非常に軽いため散乱角はほとんど無視できる。従って、基板原子のイオン化や励起に寄与する。なお、イオン注入におけるエネルギー領域でも基板表面の原子はスパッタされ、表面が浄化される。

図2.17(a) から阻止能のエネルギー依存性をみると、エネルギーが低い間は基板構成原子の核とイオンとの衝突でエネルギーが失われ、高くなると基板中の電子との非弾性散乱でエネルギーが失われるのがわかる。このようなイオン注入で生じる物理現象は、注入するイオンの種類、および基板によって大きく異なるわけであるが、注入エネルギーを ε とすると、おおよそ次のような予想がつく。

- 1) $\varepsilon < \varepsilon_1$ では弾性散乱が支配的で、生じる欠陥が多くかつ飛程 R_p は相対的に短い。そのためスパッタリングなどの現象が著しい。
- 2) $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ では、非弾性散乱による阻止能も含まれるので、 ε の増大により R_p の増大ほどは縦方向の分散 ΔR_p が増大しない。その結果、相対値 $\Delta R_p/R_p$ は減少する傾向にある。また、横方向分散 $\Delta X/\Delta R_p$ は ε と共に増大する傾向をもつ。
- 3) $\varepsilon_2 < \varepsilon$ では、ほとんどが非弾性散乱によりイオンのエネルギーが失われ、 R_p は $\varepsilon^{1/2}$ に比例して増大する。また、最大欠陥位置と R_p との比をとれば1に近く、現象としては不純物密度最大位置に欠陥も同時に生じるように観測される。

これから、従来注入に使用されているエネルギー領域では、電子的阻止能とともに、核的阻止能も大きいことがわかる。特に、低いエネルギーでは後者が全阻止能のほとんどを占める。一方、高エネルギー領域では核的阻止能が十分小さく、ほとんどが電子的阻止能である。このため、高エネルギーのイオンが固体に入射した直後の表面層では損傷形成が少なく、イオンの飛程近傍での損傷形成が最も大きくなる。

以上のような関係を踏まえ、本節では窒素イオンの加速エネルギーの変化によりアルミ基板中で形成されるAlNの結晶性はどのように変化するか、すなわちAlNの形成に及ぼす窒素イオンエネルギーの効果を検討した。

5.2 実験

5.2.1 試料の作成

AlN の形成に及ぼす窒素イオンエネルギーの効果を検討するために、表2.9 に示すような2つの試料を作成した。

表2.9 Nイオン注入エネルギーの効果を調べるための注入条件

Sample No.	Ion energy (keV)	Ion dose (ions/cm ²)
a	25	8×10^{17}
b	25 + 75	$2 \times 10^{17} + 6 \times 10^{17}$

まず、試料aでは50keVのN₂，すなわち25keVのNを単一エネルギーで 8×10^{17} ions/cm² 注入した。この条件は、第3節の図2.8 で示したようにAlNの形成が確認されている条件である。次に、試料bでは総注入量は試料aと同じにして、加速エネルギーを2段にした。この場合の加速エネルギーと注入量の関係は、まず25keVのNを 2×10^{17} ions/cm² だけ注入してから、これよりさらに高いエネルギーの75keVのNを 6×10^{17} ions/cm² 注入した。

5.2.2 評価方法

作成した試料の評価は、AESによる深さ方向の組成分布、XRDによる結晶構造の分析、赤外分光などの分析を行い、両者の比較を行った。なお、このときの分析条件は従来同様とした。

5.3 結果

図2.30 は、ArイオンスパッタによるAES深さ方向の組成分布を示す。これを比較すると、総注入量が同じでもNの加速エネルギーの違いにより、明らかにNの分布が異なることがわかる。すなわち、25keVのNを単一エネルギーで注入した(a)の分布で

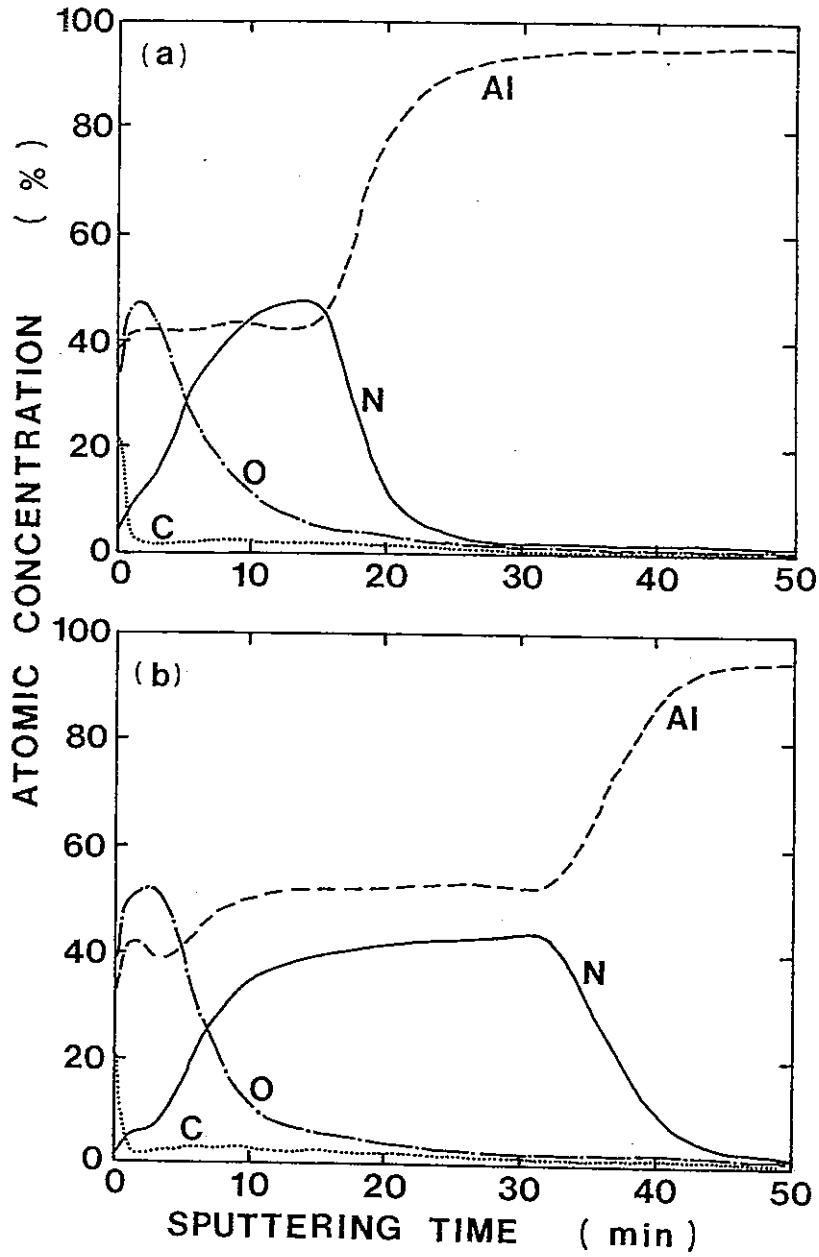
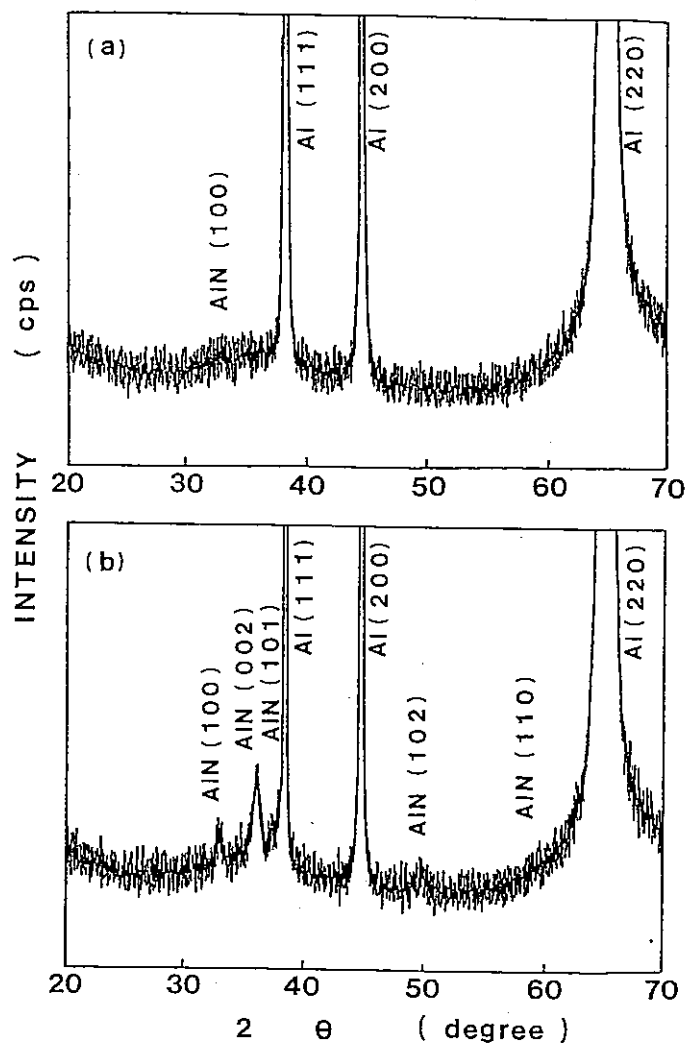
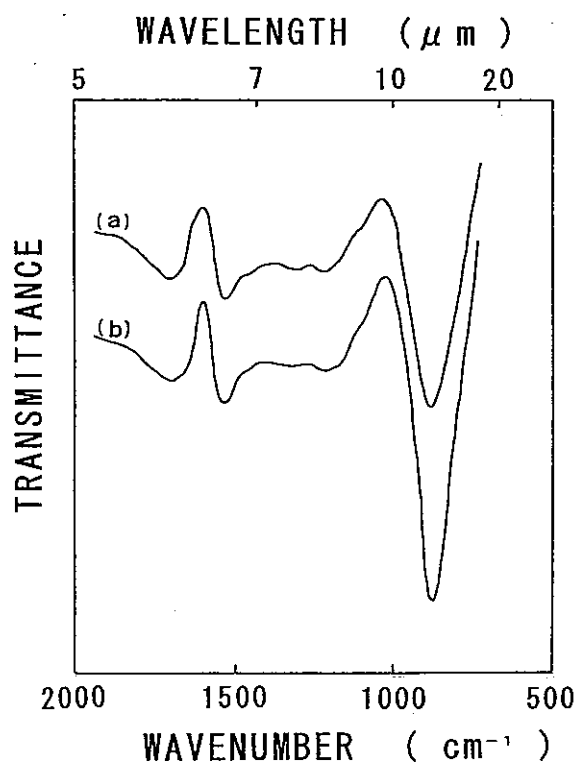


図2.30 二重エネルギーで注入したAl表層のAESによる深さ方向の組成分布
 (a) 50keV, $8 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (b) 50keV, $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$
 + 150keV, $6 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$



(a) 50keV, 8×10^{17} N^+ ions/cm²
 (b) 50keV, 2×10^{17} N^+ ions/cm²
 + 150keV, 6×10^{17} N^+ ions/cm²

図2.31 二重エネルギーで注入したAl表層のX線回折



(a) 50keV, 8×10^{17} N^+ ions/cm²
 (b) 50keV, 2×10^{17} N^+ ions/cm²
 + 150keV, 6×10^{17} N^+ ions/cm²

図2.32 二重エネルギーで注入したAl表層の赤外吸収スペクトル

は過剰のNがこぶとなって検出されているが、Nの加速エネルギーを25keV+75keV と二重にした場合の(b)ではNはAl内部深くまで分布しており、従って形成されたAlN層も厚い。

図2.31 は、図2.30 のAES結果に対応した試料のXRD結果を示す。25keVのNを 8×10^{17} ions/cm² 注入したAl表層のXRD回折パターンは、(a)に示すようにAlN(1 0 0)に配向したわずかなピークが検出されるだけである。これに対し、総注入量が同じで注入エネルギーが単一でなく二重にした場合では、(b)に示すように(0 0 2)に強く配向した結晶質のAlNが観測されている。

図2.32 は、両者の試料に対して赤外吸収スペクトル測定を行った結果を示す。(a)の単一エネルギー注入した場合より、(b)のエネルギーを二重にして注入した方が吸収スペクトルのピークが深く、これは Al-N の結合性が高いことを示唆している。

以上の結果から、総注入量が同じ場合のNの加速エネルギーの影響は、単一エネルギーでの注入より、これより高いエネルギーを用いた多重注入の方がAlNの形成が促進されることが示唆された。この原因、すなわち、AlN形成におけるNイオン注入エネルギーの効果について次に考察する。

5.4 考 察： 自己イオンビーム励起結晶成長における弾性・非弾性効果

図2.21 は、Al中にNを注入した場合のNイオンのエネルギー損失（阻止能）を示す。5.1で述べたように、注入エネルギーと衝突によるエネルギー損失の関係において、核的阻止能と電子的阻止能が交差する点Aの前後のエネルギーに依存するところが大きい。すなわち、A点より低いエネルギーでイオン注入した場合、照射イオンと基板原子の衝突効果の立場から見ると、電子的阻止能よりも核的阻止能の方が大きくなり、全阻止能のなかでは弾性衝突が優先される。この場合、交差点Aは約36keV である。

今回の実験では、交差点Aを前後する25keVと75keVの2つのエネルギーを用いている。前者は弾性衝突が優先され、後者の場合には非弾性衝突が支配的となる。図2.31のXRD結果で示したように、交差点Aのエネルギーを境として結晶性に相違がみられた。すなわち、交差点Aより低い25keVのNイオンビーム照射ではAlNの形成はわずかであった。これは、非弾性衝突によりAlNの成長が誘起されるものの弾性衝突が優先され、この弾性衝突効果が注入イオンの最大濃度付近に集中し、母材のAl中には多量の照射損傷が発生する。その結果、AlNの結晶成長は抑制されたと考えられる。

一方、75keVと交差点Aより高いエネルギーのNイオンビームを照射した場合では、

非弾性衝突が支配的となり、この効果と思われるAlNの結晶成長が起きている。従って、このような結晶成長には照射イオンと基板原子との非弾性衝突効果が重要な役割を果たしていると考えられる。ただし、このようなイオンのエネルギー領域でも、弾性および非弾性衝突は同時に起こっていると考えられるため、非弾性衝突のみで結晶成長が起こったと断定することはできない。しかしながら、この結果はイオンビームによる結晶成長には非弾性衝突効果が主因であることを示唆している¹²⁵⁾。

以上の結果から、イオンビームの効果を2つに分けることができる。一つはイオンビーム結晶化誘起効果であり、もう一つはイオンビーム結晶化促進効果である。前者は、核的阻止能によるエネルギー付与が最小となる結晶構造を誘起する効果であり、後者は注入されたイオンが熱力学的に安定な構造へと結晶化するのを促進する働きをし、主として電子的阻止能と関係しているものと考えられる。

このように、電子的阻止能が支配的なエネルギー領域でのイオンビーム照射は、結晶化促進効果があると推測される。この効果は、照射したイオンと基板原子の非弾性衝突によるもので、従来、半導体や金属へのイオン注入の領域では非弾性衝突効果はほとんど考慮されなかったが、配向性結晶成長に重要な役割を果たすと考えられる。

本節の結果により、AlにNイオン注入してAlNを予め形成させ、これに更に高エネルギーのNイオンを通過させるように二重注入することにより、結晶成長を促進させることができることが明かとなった。

この結果はまた、前節の質量分離なしの窒素イオンを用いて作製したときのAlNの結果と類似している。質量分離なしの窒素は N_2^+ と N^+ が 3:2 の割合の混合イオンで、 N_2^+ と N^+ の加速エネルギーは異なり、後者は前者の2倍となる。エネルギーが高い N^+ は、非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域で、こぶの軽減、すなわち過剰のNを移動させてAlNの結晶化を促進させるのに効果があることを示した。この場合、弾性衝突効果をもたらすイオンと非弾性衝突効果をもたらすイオンが同時に照射されていることが、二重注入とは異なる。

いずれにせよ、弾性衝突効果と非弾性衝突効果の両者の効果を含むエネルギーでイオンを連続的または同時に照射することにより、結晶成長の促進が可能であることを示唆する。

同様な現象は、AlN薄膜へのNイオンビーム照射によるAlNの結晶構造の変化を測定した結果でも観測されている^{126) ~ 128)}。これは、活性化反応蒸着法でSiやガラス上に形成したAlN_x (x=0.8) 薄膜へ40keVと80keVのエネルギーのNイオンビームを注入量を変化させて照射させたもので、照射イオンと膜中原子の衝突の立場からみると、前者の場合には非弾性衝突が優先され、後者の場合には弾性衝突が支配的となる。

この結果によると、未注入試料で検出されたAlN(1 0 1)からの回折線は、80keVのNイオン注入後には消失し、代わりにAlN(0 0 2)に配向したピークがイオン照射量の増加と共に成長していくことが示されている。Nイオンビームを通過させることにより結晶成長が起こることから、この結晶成長には照射イオンと基板原子との非弾性衝突効果が重要な役割を果たしていると考えられる。一方、40keVのNイオンビーム照射では、非弾性衝突により結晶成長が誘起されるものの、弾性衝突効果により膜中に多量の照射損傷が発生するため、80keVの場合ほどの結晶成長は認められていない。

第6節 結 言

本章では、バルクのAl基板へ加速エネルギーを50~150keV、注入量が 1×10^{17} ions/cm² ~ 2×10^{18} ions/cm² の範囲で質量分離した N₂⁺ イオンの注入を室温で行い、Al表層の組成分布、結合状態、結晶構造、赤外分光等をAES, XPS, XRD, TEM, TED, FTIR等の分析手段を用いて評価した。同様のことを質量分離なしの窒素注入専用器でも行って比較した。そして、AlNの形成過程、結晶化の機構、加速エネルギーがAlN形成に及ぼす影響などを考察した。本章で得られた結果を以下に示す。

- (1) バルクのAl基板へ加速エネルギーが 50~150keV、注入量が 5×10^{17} ions/cm² 以上の質量分離した N₂⁺ イオンを室温で注入することにより、Al表層にc軸配向した結晶質のAlNが形成できる。
- (2) AESにより深さ方向の組成分布を分析した結果、N注入量が基材の原子数以下の場合、Al中のNの分布はLSS理論で予測されるガウス分布を示すが、N注入量が基材の原子数を越えた高濃度注入になると、Nの分布はその上底がAlNの形成に対応した台形状分布となる。このとき、NはAlとNの組成比がほぼ 1:1 の最大濃度で飽和してそれ以上に濃化せず、過剰のNはAlN層の厚みを増加させる。
- (3) AlへのNイオン注入の際、同時に酸素が表面から内部に混入し、この酸素は加速エネルギーが高く、また注入量が多くなる程、内部へ深く侵入することがAES分析結果から明かとなった。このOの混入機構としては、Al表面酸化物からのイオンビームミキシングに起因すると考えられる。
- (4) AESスペクトルの状態分析を行った結果、N注入に伴うAlの電子状態の変化から

AlNの形成が確認された。また、Oの混入によりAlの一部は Al_2O_3 となっていることも明かとなった。

- (5) XPSにより深さ方向のAlとNの結合状態を分析した結果、最表面はAl酸化物となっているが、内部はAlNの結合エネルギー値と一致したことから、N注入によりAl内部に埋め込まれたAlN層が形成されたことが確認された。
- (6) X線回折による構造解析の結果、注入層はAlN単相であることが同定された。このAlNの回折ピークは、加速エネルギーが高い程、またN注入量の増加と共に増大する。このとき、作製されたAlNはc軸配向性を示す。また、N注入時に同時に混入された酸素はAl酸化物としては検出されなかった。
- (7) 電子顕微鏡観察用の試料作製を行うため、Al基材を溶解し注入層を膜として分離・抽出することに成功した。この試料の電子線回折を行い、格子面間隔d値を算出した結果、JCPDSカード値のAlNと一致することがわかった。
- (8) 多結晶Al基板へN注入した場合の電子線回折パターンはリング状で、多結晶AlNが形成されるが、単結晶Al基板にN注入すると電子線回折パターンは六角形の斑点を示し、これを同定した結果、単結晶AlNであることが確認された。
- (9) 注入層の透過電子顕微鏡観察を行った結果、過剰のN注入にもかかわらず、窒素のバブルやボイドは観察されず、注入されたNはAlと結合してAlN粒子として存在していると考えられる。
- (10) 注入層の赤外吸収スペクトルを分析した結果、波数 850cm^{-1} 付近にAl-N結合によると思われる固有振動スペクトル (LOモード) が検出された。この吸収ピークはNイオン注入量と共に深くなり、AlNの形成に対応した結果を示した。
- (11) Nイオン注入によるAlNの形成機構として、「自己イオンビーム励起結晶成長」 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC) モデルを提案した。このモデルにおける結晶成長は、化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果と考えられる。
- (12) 加速エネルギーが高い程AlNの結晶成長が促進されたが、これは照射イオンと基板原子との電子的非弾性衝突による効果と考えられる。一方、同時に発生する核的弾性衝突は、SIBICモデルにおけるNの再分布、およびAlN結晶の誘起に重要な役割を果たし、この両者の効果によってAlNの結晶成長現象が起こったと推測される。
- (13) AlへのNイオンビーム照射によりAlN単一相が形成され、結晶化したことは、NaiguibやKelly, およびHohmuthらの理論予測と一致する。これは、イオン注入のような非平衡プロセスであっても、熱力学的法則に従った窒化物を形成することを示唆する。

- (14) 実用的な窒素専用イオン注入器で質量分離なし（すなわち N_2^+ と N^+ の混合）のイオン注入を行った場合も、質量分離した N_2^+ イオンの場合と同様に、Al 表層にc軸配向した結晶質のAlNが形成できることが各種分析結果から確認された。また、基板が合金の場合についても同様な現象が観察されたことから、AlへのN注入において、窒素イオンの質量分離の有無、およびアルミ基板の種類に依存せずc軸配向したAlNが結晶成長する。さらに、Al単結晶へのN注入でもAlN単結晶が形成される。
- (15) 質量分離なしで窒素注入した場合、質量分離したときと比べ酸素の混入が少ないことがAES分析結果から明かとなったが、これは注入時間および注入中の雰囲気の違いによる影響と考えられる。すなわち、質量分離器がない実用的なイオン注入機では、イオン電流密度が高いため注入時間が短い。さらに、注入室は窒素雰囲気となっており、Al表面酸化物中の酸素の混入が抑制できたと考えられる。
- (16) 質量分離なしで窒素注入した場合、質量分離したときと比べ、AES深さ方向分布におけるこぶ（窒素の過剰部分）の発生が少ない。これは、質量分離なしの窒素注入では N_2^+ と N^+ の混合イオンとなり、 N_2^+ によるAlNの形成と N^+ 照射による過剰のNの移動が同時に起こっているために、こぶは残留しなくなったと考えられる。すなわち、混合イオン中の N^+ がこぶをなくす効果がある。
- (17) 総注入量が同じ場合、Nの加速エネルギーがAlNの結晶成長に及ぼす影響は、単一エネルギーでの注入より、これより高いエネルギーを用いた二重注入の方がAlNの形成が促進される。これは、金属へのイオン注入の場合、非弾性衝突効果が支配的な高いエネルギー領域でのイオンビーム照射は結晶化促進効果があることによる。

以上の結果により、本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) Al基板表層に室温でAlN結晶を形成させるための条件

窒素イオン (N_2^+) を加速エネルギーが 50~150keV、注入量が 5×10^{17} ions/cm² 以上の条件で、Al基板へ室温で注入することにより、Al表層にc軸に優先配向した結晶質のAlNが作製できる。なお、この場合の窒素イオンは質量分離の有無によらない。また、注入後の熱処理は必要としない。

- (2) 高濃度注入におけるAl中のNの分布

N注入量が基材の原子数を越える高濃度注入になると、Al中のNの分布はLSS理論

で予測されるガウス分布からはずれ、その上底がAlNの形成に対応した台形状分布となる。このとき、NはAlとNの組成比がほぼ 1:1 の最大濃度で飽和し、それ以上に濃化せず、過剰のNはAlN層の厚みを増加させる。また、このとき作製されたAlNは、AlN単一相である。

(3) イオン注入によるAlNの形成過程

Al金属への高濃度N注入によるAlN形成機構は、「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC)」で説明される。このモデルにおける結晶成長は、化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果と考えられる。

(4) AlNの結晶成長におけるNイオンエネルギーの影響

非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域でのイオンビーム照射は、結晶化促進効果がある。一方、核的弾性衝突は結晶化誘起効果があり、この両者の効果によりAlNの結晶成長が起こったと考えられる。

(5) AlへのN注入時における不純物Oの混入機構

AlへのNイオン注入の際、同時に酸素が表面から内部に混入し、この酸素の混入の割合は注入量の平方根にほぼ比例して内部へ深く侵入する。この現象は、イオンビームミキシングにおけるカスケード理論の関係と類似していることから、Oの混入機構としてはAl表面酸化物からのカスケードミキシングに起因すると考えられる。すなわち、Al表面は自然酸化皮膜の Al_2O_3 で覆われているため、AlへのNイオン注入は Al_2O_3 膜を通してのイオン注入とみなされ、この表面酸化物中のOがN注入の際にノックオン注入されてAl内部に混入したと推測される。

(6) 注入時間、および注入室の雰囲気の影響

イオン電流密度を高くして注入時間を短くすること、および注入室の雰囲気を窒素にすることで、Al表面酸化物中の酸素の混入が抑制できる。これは、残留ガスから酸素がトラップされる確率が減少し、カスケードミキシングに起因する酸素のノックオン注入もほとんど起こらなくなったためと考えられる。

(7) AlN単結晶の作製方法

Al多結晶基板にN注入するとAlN多結晶が、また同一注入条件で基板をAl単結晶にしてN注入することにより、AlN単結晶が作製できる。

第2章の参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第4号:『窒化アルミニウムに関する研究』, 科学技術庁無機材質研究所(1973)
- 2) 江良: "AlNの合成と物性", 応用物理, 42 (1973) 1222.
- 3) S. Winsztal, B. Wnuk, H. Majewska-Minor, and T. Niemyski: "ALUMINIUM NITRIDE THIN FILMS AND THEIR PROPERTIES", Thin Solid Films, 32 (1976) 251.
- 4) 佐野雅敏, 青木昌治: "ナイトライド系III-V族化合物半導体の物性", 応用物理, 52(1983)374.
- 5) 佐藤 守: "AlN 薄膜", 工業材料, 31 No.9 (1983) 55.
- 6) J.L. Liu, K.M. Lakin, and K.L. Wang: "Growth morphology and surface-acoustic-wave measurements of AlN films on sapphire", J. Appl. Phys., 46 (1975) 3703.
- 7) K. Tsubouchi, K. Sugai, and N. Mikoshiba: "High-Frequency and Low-Dispersion Characteristics of Surface Acoustic Waves on AlN/Al₂O₃", Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L751.
- 8) G. Este, R. Surridge, and W.D. Westwood: "Reactively sputtered AlN films for GaAs annealing caps", J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 989.
- 9) K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and J. Matsui: "Interfacial Superstructure of AlN/n-GaAs(001) System Fabricated by Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1401.
- 10) Y. Pauleau, A. Bouteville, J.J. Hantzpergue, J.C. Remy and A. Cachard: "Composition, Kinetics, and Mechanism of Growth of Chemical Vapor-Deposited Aluminum Nitride Films", J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1045.
- 11) Y.G. Roman and A.P. Adriaansen: "ALUMINIUM NITRIDE FILMS MADE BY LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION: PREPARATION AND PROPERTIES", Thin Solid Films, 169 (1989) 241.
- 12) H. Itoh, H. Morikawa, and K. Sugiyama: "GROWTH OF ALUMINIUM NITRIDE PILLAR CRYSTALS BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION", J. Cryst. Growth, 94 (1989) 387.
- 13) M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba: "Epitaxial Growth of Aluminum Nitride on Sapphire Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 17.
- 14) U. Rensch, and G. Eichhorn: "Investigations on the Structure of MOCVD AlN Layers on Silicon", phys. stat. sol. (a), 77 (1983) 195.
- 15) L.V. Interrante, W. Lee, M. McConnell, N. Lewis, and E. Hall: "Preparation and Properties of Aluminum Nitride Films Using an Organometallic Precursor", J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 472.
- 16) S. Yoshida, S. Misawa, and A. Itoh: "Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation", Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 461.
- 17) S. Yoshida, S. Misawa, Y. Fujii, S. Takada, H. Hayakawa, S. Gonda, and A. Itoh: "Reactive molecular epitaxy of aluminum nitride", J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 990.
- 18) H.-U. Baier, and W. Monch: "Formation of aluminum nitride films on GaAs(110) at room temperature by reactive molecular-beam epitaxy: X-ray and soft x-ray photoemission spectroscopy", J. Appl. Phys., 68 (1990) 586.
- 19) A.J. Shuskus, T.M. Reeder and E.L. Paradis: "rf-sputtered aluminum nitride films on sapphire" Appl. Phys. Lett., 24 (1974) 155.
- 20) T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda and A. Kawabata: "Low-temperature growth of piezoelectric AlN film by rf reactive planar magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 643.
- 21) 武田文雄, 盛 輝樹, 高橋隆一, 畑 朋延: "反応性マグネトロンスパッタによるc軸配向AlN膜の作成", 電気学会論文誌, A101 (1981) 483.
- 22) C.R. Aita: "Basal orientation aluminum nitride growth at low temperature by rf diode sputtering", J. Appl. Phys., 53 (1982) 1807.
- 23) 井上尚三, 内田 仁, 徳永洋一, 小寺澤 啓司: "高周波反応性スパッタリング法によって作製したAlN薄膜の構造と組成", 日本金属学会誌, 56 (1992) 558.
- 24) Y. Murayama, K. Kashiwagi, and M. Kikuchi: "Aluminum nitride films by rf reactive ion-plating", J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 796.

- 26) M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada, and R. Watanabe: "Preparation of AlN Coatings on Mo by RF-Reactive Ion Plating: The Deposition Mechanism", J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1588.
- 27) 大竹輝徳, 真野 毅, 桑野三郎, 沖 猛雄: "反応性イオンプレーティングによる配向性窒化アルミニウム薄膜の形成", 表面技術, 42 (1991) 535.
- 28) T.L. Chu, D.W. Lng and A.J. Noreika: "Epitaxial Growth of Aluminum Nitride", Solid State Electron, 10 (1967) 1023.
- 29) H.-J. Erler, G. Reisse and C. Weissmantal: "NITRIDE FILM DEPOSITION BY REACTIVE ION BEAM SPUTTERING", Thin Solid Films, 65 (1980) 233.
- 30) M. Motoyama, K. Ishima, M. Kashihara and S. Koshiba: "FORMATION AND STRUCTURE OF CERAMIC THIN FILMS DEPOSITED BY ION BEAM SPUTTERING", Appl. Surf. Sci., 33/34 (1988) 567.
- 31) J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, and H.T.G. Hentzell: "Synthesis of compound thin films by dual ion beam deposition. II. Properties of aluminium-nitrogen films", J. Appl. Phys., 58 (1985) 556.
- 32) S. Bhat, S. Ashok, S.J. Fonash and L. Tongson: "REACTIVE ION BEAM DEPOSITION OF ALUMINUM NITRIDE THIN FILMS", J. Electron. Mater., 14 (1985) 405.
- 33) H. Takaoka, J. Ishikawa, and T. Takagi: "LOW TEMPERATURE GROWTH OF AlN AND Al₂O₃ FILMS BY THE SIMULTANEOUS OF A MICROWAVE ION SOURCE AND AN IONIZED CLUSTER BEAM SYSTEM", Thin Solid Films, 157 (1988) 143.
- 34) M. Koshinaka, H. Fujii, K. Nakanishi, and Y. Shibuya: "Fabrication of AlN thin films by reactive ionized cluster beam deposition technique", Vacuum, 41 (1990) 1971.
- 35) 佐藤 守, 藤本文範: "イオン注入と蒸着の併用による改質と薄膜形成", 真空, 26 (1983) 287.
- 36) K. Ogata, Y. Andoh, S. Sakai and F. Fujimoto: "CRYSTALLINE ORIENTATION CONTROLL FOR ALUMINIUM NITRIDE FILMS PREPARED BY ION-BEAM-ASSISTED TECHNOLOGY", Nucl. Inst. Meth., B59/60 (1991) 229.
- 37) Y. Dai, T. Kawaguchi, T. Osuka, M. Tada, K. Suzuki, S. Suzuki, and A. Masui: "Ion-Assisted Deposition of Aluminum Nitride on the Fluorozirconate Glass Surface", Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L1314.
- 38) A. Geuther, Liebig's Ann., 123 (1862) 238.
- 39) M. Rey, Silicates Industriels, 22 (1958) 453.
- 40) J. Wolf, Z. anorg. u. allgem. Chem., 83 (1914) 159.
- 41) F. Fichter, Z. anorg. u. allgem. Chem., 82 (1913) 191.
- 42) M.D. Wolk, Compt. rend, (1910) 151.
- 43) Y. Uemura, K. Tanaka and M. Iwata: "SOME PROPERTIES OF THIN ALUMINIUM NITRIDE FILMS FORMED IN A GLOW DISCHARGE", Thin Solid Films, 20 (1974) 11.
- 44) 上村揚一郎: "グロー放電法による窒化物薄膜の作成", 金属表面技術, 29 (1978) 10.
- 45) T. Jung: "KINETICS AND MECHANISM OF PLASMA NITRIDATION OF THIN ALUMINIUM FILMS", Phys. stat. sol., 93 (1986) 479.
- 46) 太刀川英男, 藤田浩紀, 中村元志, 新井透: "アルミニウムのイオン窒化に関する研究", 金属表面技術, 39 (1988) 393.
- 47) E.L. Meletis and S. Yan: "FORMATION OF ALUMINUM NITRIDE BY INTENSIFIED PLASMA ION NITRIDING", J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 2279.
- 48) 藤田一郎, 日野友明, 山科俊郎: "ECR 窒素プラズマによるアルミニウムの表面窒化", 真空, 35 (1992) 117.
- 49) H.-Y. Chen, H.-R. Stock and P. Mayr: "PLASMA-ASSISTED NITRIDING OF ALUMINIUM", Surf. Coat. Technol., 64 (1994) 139.
- 50) 染野 檀, 安盛岩雄: 『表面分析』, 講談社(1976)
- 51) L.C. Feldman and J.W. Mayer: "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" (Elsevier, 1986), 栗山一男, 山本康博訳『表面と薄膜分析技術の基礎』, 海文堂(1989)
- 52) R.J. Blattner and C.E. Evans: "The Journal of Materials Education", ed. by R. Roy and C.A. Wert (The Pennsylvania State Univ., Pennsylvania, 1979, 1980, 1984), 入野野修, 小林睦弘編訳, 『JME材料科学 電子・イオンを用いた材料分析法入門』, 内田老鶴圃(1989)
- 53) B.D. Cullity (松村源太郎訳): 『X線回折要論』, アグネ社(原著1956, 和訳1961)
- 54) 高良和武, 菊田惺志: 『X線回折技術』, 東京大学出版会(1979)
- 55) 幸田成康監修: 『透過電子顕微鏡法』, コロナ社(1974)

- 56) 上田良二偏：『電子顕微鏡』，共立出版(1982)
- 57) 村川享男：『赤外分光法のアルミニウム表面研究への応用例』，アルトピア，No. 4 (1982) 27.
- 58) 石川順三：『イオン源工学』，アイオニクス(1986)
- 59) J. Lindhard, M. Schrarff and H.E. Schiott: "RANGE CONCEPTS AND HEAVY ION RANGES (NOTE ON ATOMIC COLLISIONS II)", K. Danske Vidensk. Selsk. mat.-fys. Medd., 33 (1963) 1.
- 60) 岩木正哉，吉田清太：『鉄鋼へのイオン注入(I)ー注入イオン分布へのスパッタリングの影響ー』，鉄と鋼，69-11 (1983) 1406.
- 61) J. Manning and G.P. Mueller, Comput. Phys. Commun. 7 (1974) 85.
- 62) Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Inc. PHI データブック
- 63) D.T. Quinto and W.D. Robertson: "IDENTIFICATION OF AUGER SPECTRA FROM ALUMINUM", Surf. Sci., 27 (1971) 645.
- 64) J.A. Kovacich, J. Kasperkiewicz, D. Lichtman, and C.R. Aita: "Auger electron and x-ray photoelectron spectroscopy of sputter deposited aluminum nitride", J. Appl. Phys., 55 (1984) 2935.
- 65) V.A. Fomichev: "INVESTIGATION OF THE ENERGY STRUCTURE OF Al_2O_3 AND AlN BY ULTRA-SOFT X-RAY SPECTROSCOPY", Sov. Phys.-Solid State, 10 (1968) 597.
- 66) J.J. Hantzpergue, Y. Pauleau, J.C. Remy, D. Roptin and M. Cailler: "ELECTRICAL PROPERTIES OF SPUTTERED AlN FILMS AND INTERFACE ANALYSES BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY", Thin Solid Films, 75 (1981) 167.
- 67) H.H. Madden and D.W. Goodman: "AN AES INVESTIGATION OF ALUMINUM, Al OXIDE AND Al NITRIDE THIN FILMS", Surf. Sci., 150 (1985) 39.
- 68) A.G. Abdullayev, S.K. Khanjanov, G.N. Kasimova, and T.G. Fufayeva: "AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY AND CAPACITANCE-VOLTAGE INVESTIGATION OF THE AlN - Si INTERFACE", Thin Solid Films, 146 (1987) 265.
- 69) N. Lieske and R. Hezel: "Formation of Al -nitride films at room temperature by nitrogen ion implantation into aluminum", J. Appl. Phys., 52 (1981) 5806.
- 70) J.A. Taylor and J.W. Rabalais: "Reaction of N_2^+ beams with aluminum surfaces", J. Chem. Phys., 75 (1981) 1735.
- 71) Y. Kido, M. Kakeno, K. Yamada, T. Hioki, J. Kawamoto and M. Tada: "Characterization of aluminium nitride layers formed directly by 700-800 keV $^{16}N_2^+$ implantation into aluminium", J. Phys. D: Appl. Phys., 15 (1982) 2067.
- 72) M. Gautier, J.P. Duraud and C. Le Gressus: "Electronic structure of an AlN film produced by ion implantation, studied by electron spectroscopy", J. Appl. Phys., 61 (1987) 574.
- 73) JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card, File No. 25-1133.
- 74) K.M. Taylor and Camille Lenie, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 1024.
- 75) 梁田興平，松村鉄夫，藤崎春雄，田辺弥佐久，東北大学科学計測研究所報告，11-1 (1962) 1.
- 76) 伊藤昭夫，三沢俊司：『高周波化成スパッタリングによる AlN 薄膜の作製ならびにその性質について』，真空，15 (1972) 214.
- 77) P.V. Pavlov, E.I. Zorin, D.I. Tetelbaum, V.P. Lesnikov, G.M. Ryzhkov and A.V. Pavlov: "Phase Transformations at Bombardment of Al and Fe Polycrystalline Films with B^+ , C^+ , N^+ , P^+ , and As^+ Ions", Phys. Stat. Sol. (a), 19 (1973) 373.
- 78) I.M. Belyi, F.F. Komarov, V.S. Tishkov and V.M. Yankovskii: "Formation of Chemical Compounds by Ion Bombardment of Thin Transition Metal Films", Phys. Stat. Sol. (a), 45 (1978) 343.
- 79) C.R. Aita and C.J. Gawlak: "The dependence of aluminum nitride film crystallography on sputtering plasma composition", J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983) 403.
- 80) B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter: "FORMATION OF AlN BY NITROGEN ION IMPLANTATION", Thin Solid Films, 109 (1983) 37.
- 81) P.V. Pavlov: "IMPLANTATION PHASES IN SOLIDS", Nucl. Inst. Meth., 209/210 (1983) 791.
- 82) A.T. Collins, E.C. Lightowers and P.J. Dean: "LATTICE VIBRATION SPECTRA OF ALUMINUM NITRIDE", Phys. Rev., 158 (1967) 833.
- 83) I. Akasaki and M. Hashimoto: "INFRARED LATTICE VIBRATION OF VAPOUR-GROWN AlN ", Solid state Commun., 5 (1967) 851.
- 84) J. Pasternak and B. Hejda: "INFRARED ABSORPTION MEASUREMENTS OF SURFACE MODES AND FINITE SIZE EFFECTS IN PRISM-LIKE CRYSTALS OF AlN ", Phys. Lett., 29A (1969) 314.
- 85) G.A. Cox, D.O. Cumming, K. Kawabe and R.H. Tredgold: "ON THE PREPARATION, OPTICAL

- PROPERTIES AND ELECTRICAL BEHAVIOUR OF ALUMINIUM NITRIDE", J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 543.
- 86) C. Carlone, K. M. Lakin and H. R. Shanks: "OPTICAL PHONONS OF ALUMINUM NITRIDE", J. Appl. Phys., 55 (1984) 4010.
 - 87) U. Mazur and A. C. Cleary: "INFRARED AND TUNNELING SPECTROSCOPY STUDY OF AlN FILMS PREPARED BY ION-BEAM DEPOSITION", J. Phys. Chem., 94 (1990) 189.
 - 88) F. Hasegawa, T. Takahashi, K. Kubo and Y. Nannichi: "Plasma CVD of Amorphous AlN from Metalorganic Al Source and Properties of the Deposited Films", Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1555.
 - 89) J. Duchene: "RADIOFREQUENCY REACTIVE SPUTTERING FOR DEPOSITION OF ALUMINIUM NITRIDE THIN FILMS", Thin Solid Films, 8 (1971) 69.
 - 90) E. V. Gerova, N. A. Ivanov and K. I. Kirov: "DEPOSITION OF AlN THIN FILMS BY MAGNETRON REACTIVE SPUTTERING", Thin Solid Films, 81 (1981) 201.
 - 91) I. M. Belyi, F. F. Komarov, E. G. Openchuk and S. Yu. Shiryayev: "Structural and phase change in aluminum films during bombardment with nitrogen and oxygen ions", Sov. Phys. Crystallogr., 24 (1979) 233.
 - 92) A. Singh, R. A. Lessard and E. J. Knystautas: "IR AND X-RAY STUDIES OF ION-BEAM-SYNTHESIZED ALUMINIUM NITRIDE FILMS", Thin Solid Films, 138 (1986) 79.
 - 93) C. W. Reynolda, A. R. Knudson and C. R. Gossett, Nucl. Instr. and Meth., 182/183 (1981) 553.
 - 94) M. Iwaki, K. Yoshida, N. Sakudo and S. Sato, Phys. Rev., B6 (1985) 51.
 - 95) M. Watanabe and A. Tooi: "Formation of SiO₂ Films by Oxygen-Ion Bombardment", Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966) 737.
 - 96) H. M. Naguib, and R. Kelly: "CRITERIA FOR BOMBARDMENT-INDUCED STRUCTURAL CHANGES IN NON-METALLIC SOLIDS", Rad. Effects, 25 (1975) 1.
 - 97) R. Kelly: "PHASE CHANGES IN INSULATORS PRODUCED BY PARTICLE BOMBARDMENT", Nucl. Instr. and Meth., 182/183 (1981) 351.
 - 98) R. Kelly: "Factors determining the compound phases formed by oxygen or nitrogen implantation in metals", J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 778.
 - 99) R. Kelly: "THE NATURE OF THE PHASES FORMED WHEN METALS ARE IMPLANTED WITH OXYGEN OR NITROGEN", Rad. Effects, 64 (1982) 205.
 - 100) K. Houmuth, B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter: "FORMATION OF COMPOUNDS BY METALLOID ION IMPLANTATION IN IRON", Nucl. Instr. and Meth., 209/210 (1983) 249.
 - 101) B. Rauschenbach and K. Houmuth, Phys. Stst. Sol. (a), 72 (1982) 667.
 - 102) G. Hagg, Z. phys. Chem. B12 (1931) 3.
 - 103) G. Carter: "SPIKE AND SHOCK PROCESSES IN HIGH ENERGY DEPOSITION DENSITY ATOMIC COLLISION EVENTS IN SOLIDS", Rad. Eff. Lett. 43 (1979) 193.
 - 104) G. Carter: "A SEMI QUANTITATIVE APPROACH TO ION IMPACT INDUCED SHOCK PROCESSES IN SOLIDS", Rad. Eff. Lett. 50 (1980) 105.
 - 105) B. Rauschenbach and K. Houmuth: "A SIMPLE APPROACH TO THE ANALYSIS OF ION COLLISION CASCADE IN SOLIDS BASED ON THE SHOCK WAVE MODEL", Phys. Stst. Sol. (a), 75 (1983) 159.
 - 106) A. R. Miedema: "ON THE HEAT OF FORMATION OF SOLID ALLOYS", J. Less-Common Met., 41 (1975) 283.
 - 107) B. X. Liu, X. Zhou, and H. D. Li: "Thermodynamics and Growth Kinetic Consideration of Metal-Nitride Formation by Nitrogen Implantation", Phys. Stst. Sol. (a) 113 (1989) 11.
 - 108) B. X. Liu: "Study of alloy phase formation using ion beams", Vacuum, 42 (1991) 75.
 - 109) I. Takano, S. Isobe, T. A. Sasaki, and Y. Baba: "NITROGENATION OF VARIOUS TRANSITION METALS BY N₂⁺-ION IMPLANTATION", Appl. Surf. Sci., 37 (1989) 25.
 - 110) 鷹野一朗, 磯部昭二, 佐々木貞吉, 馬場祐治: "N₂⁺イオン注入による種々の遷移金属の窒化に関する研究", 工学院大学研究報告第70号, (1991) 97.
 - 111) Zymet, Technical Background, および Zymet カタログ
 - 112) 川島健一: "ZYMET 社製イオン注入機 Z-100, 及び Z-200 について", IONICS, No. 108 (1984) 3.
 - 113) W. O. Hofer and U. Littmark: "A THEORETICAL TREATMENT OF CASCADE MIXING IN DEPTH PROFILING BY SPUTTERING", Phys. Lett., 71A (1979) 457.
 - 114) P. Sigmund and A. Gras-Marti: "DISTORTION OF DEPTH PROFILES DURING SPUTTERING: I. General description of collisional mixing", Nucl. Instr. and Meth., 168 (1980) 389.
 - 115) H. H. Anderson: "The Depth Resolution of Sputter Profiling", Appl. Phys. 18 (1979) 131.

- 116) P. Sigmund and A. Gras-Marti: "THEORETICAL ASPECTS OF ATOMIC MIXING BY ION BEAMS", Nucl. Instr. and Meth., 182/183 (1981) 25.
- 117) S. Matterson: "Atomic mixing in ion impact: A collision cascade model", Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 288.
- 118) B. M. Paine: "Impurity profile broadening and shifts by ion beam mixing", J. Appl. Phys., 53 (1982) 6828.
- 119) P. Sigmund: "Mechanism of Ion Beam Induced Mixing of Layered Solids", Appl. Phys. A30 (1983) 43.
- 120) R. S. Averback: "FUNDAMENTAL ASPECTS OF ION BEAM MIXING", Nucl. Instr. and Meth., B15 (1986) 675.
- 121) M. Iwaki, K. Yabe, M. Suzuki and O. Nishimura, Nucl. Instr. and Meth., B19/20 (1987) 150.
- 122) D. A. Baldwin, B. D. Sartwell and I. L. Singer, Nucl. Instr. and Meth., B7/8 (1985) 49.
- 123) 伊藤憲昭: 『放射線物性 I』 最新応用物理学シリーズ4, 森北出版(1981)
- 124) 石野: 『照射損傷』 原子力工学シリーズ8, 東京大学出版会(1979)
- 125) 岩木正哉: "イオン注入改質層に見られる弾性および非弾性衝突効果", 放射線, 16(1989)102.
- 126) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, T. Kobayashi, Y. Dai and M. Iwaki: "Recrystallization of AlN_x ($x < 1$) thin films induced by N implantation", Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 185.
- 127) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, Y. Dai and M. Iwaki: "Nitrogen ion beam induced recrystallization of AlN_x films", Nucl. Instr. and Meth., B33 (1988) 689.
- 128) Y. Dai, T. Kawaguchi, T. Osuka, M. Tada, K. Suzuki, S. Suzuki and A. Masui: "Ion-Assisted Deposition of Aluminum Nitride on the Fluorozirconate Glass Surface", Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L1314.

第3章 O イオン注入による Al_2O_3 の作製 と微視的性質

本章では第2章のNイオン注入と同様に、Al基板へ高濃度のOイオン注入を行い、Al表層の組成分布、結晶構造、結合状態、赤外分光などを評価した結果を述べる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微結晶がAl基板上に室温で作製できることが明らかとなったが、この形成過程、結晶化の機構などをNイオン注入によるAlNの場合と比較しながら考察する。

第1節 緒言

1.1 Al_2O_3 の特性と用途

Al_2O_3 (酸化アルミニウム, アルミナ) は、セラミックスのなかでも古くから実用化され、その耐熱性、断熱性、高硬度性、高強度性、耐食性、耐摩耗性、絶縁性など種々の機能を活かして、高温材料、機械材料、電気電子材料、光学材料など現在さまざまな分野で使われている^{1, 2)}。耐摩耗性ではAlNよりもむしろ良好な特性を示し、また、耐酸化性および化学的安定性という点でも、TiNやTiCなどのセラミックス硬質皮膜よりも優れた性能を有するものとして期待されている。

この Al_2O_3 薄膜の製法としては、従来からウェットプロセスである陽極酸化法 (Anodizing) が知られており、工業的にもアルマイトとして実用化されている。

一方、CVDやPVDなどのドライプロセス法では、耐食性向上^{3) ~ 5)} あるいは耐摩耗性用被膜⁶⁾ として機械部品や構造材料への応用が検討されており、CVD法でコーティングした Al_2O_3 膜は超硬合金などの切削工具、金型の性能向上や寿命延長を目的としてすでに実用化されている⁷⁾。また、LSIの多層配線用絶縁膜や表面保護膜など半導体分野でも応用されているほか^{8) ~ 13)}、光学薄膜^{14) ~ 18)} などアルマイトでは実現できない新しい機能性を付与することを目的とした研究が行なわれている。

1.2 Al_2O_3 の結晶構造

Al_2O_3 には多くの種類の結晶形態が報告されており、その体系はかなり複雑である^{19, 20)}。結晶学的にすでに知られている Al_2O_3 には、 α , γ , δ , ε (ζ), η , θ , κ , λ , χ および無定形など種々の形態があり、エネルギーのあまり変わらない多くの準安定な状態が幾つも存在する¹⁹⁾。これは、アルミニウムと酸素のイオン半径の比が 0.43 で酸素配位数 6 を満足する小さい限界に近い値で 6 配位と 4 配位の両方が実現する性質と酸素の充填形式の多様性とが合わさったためといわれている²⁰⁾。

主な形態の結晶構造は、 α (hexagonal, or corundum), γ (cubic spinel), δ (tetragonal), θ (monoclinic), κ (orthorhombic), χ (cubic) である。高温相でコランダム構造 (六方格子) の α 相は最も安定で他の結晶相より硬いため、高速切削用工具等への耐摩耗性コーティングとして応用されている。一方、低温相でスピネル構造 (立方格子) の γ 相は α 相ほど硬くないため、耐食性や電気絶縁性を目的とした用途への応用が検討されている⁹⁾。また、結晶化した皮膜は無定形皮膜よりも高い耐電圧 (高電場強度) を有する特徴があるため、アルミニウム電解コンデンサの誘電体皮膜として応用が考えられている²¹⁾。

しかしながら、一般に Al_2O_3 は結晶化しにくく、常温で結晶性の皮膜を得ることは非常に困難である。結晶性の熱酸化物を成長させるためには、450°C 以上の温度が必要であるといわれている²¹⁾。また、 γ 以上の結晶相の生成には 600°C 程度以上での熱処理が必要とされている。

陽極酸化法で作製された皮膜の構造はアモルファス状態で、その多孔質構造とも相俟って皮膜の硬度は高々 Hv400~500 程度にとどまっている。一方、CVD法で成膜したアルミナ膜は結晶質で硬度も Hv2000 以上と高い膜が得られているが、基板温度は 1000°C 以上の高温になる^{22), 23)}。そのため、実用化の対象となっている基材は超硬工具に限られているのが現状であり⁶⁾、アルミニウム基材への処理は事実上、不可能である。また、高温での処理はコーティング被膜に熱応力の発生を伴うと共に、不純物などの拡散が起こる問題もあり、プロセス温度の低温化が望まれる。

1.3 Al_2O_3 作製法の低温化

そこで、より低温処理法として、プラズマ^{24) ~ 30)} やレーザー^{31) ~ 33)} を利用した CVD法や、真空蒸着法^{34) ~ 36)}、活性化反応性蒸着法 (ARE)^{37) ~ 39)}、イオンプレーティング法³⁾、スパッタリング法^{40) ~ 42)} などの PVD法を用いて結晶質の Al_2O_3 膜を合成する研究が試みられてきた。

プラズマCVD法では、プラズマを用いることで従来の熱CVD法より基板温度を低下させることが可能であるが、150℃以下ではいずれも非晶質である。しかし、300℃および250℃の基板温度では結晶質の γ - Al_2O_3 が形成できることが報告されている。また、レーザーで assist したCVDでも400℃以下での低温析出が行われるが、その結晶構造については述べられていない³¹⁾。

活性化反応性蒸着法による α - Al_2O_3 の形成には1100℃以上の基板温度が必要で、700~800℃では γ - Al_2O_3 をわずかに含むアモルファス状の膜が形成され³⁷⁾、520℃になるとX線回折では検出されない程度の微結晶であるか、またはアモルファスであることが報告されている³⁸⁾。また、スパッタリング法で作製した Al_2O_3 膜においても、基板温度500℃以下では非晶質であり、500~1000℃で γ - Al_2O_3 、1000℃以上で α - Al_2O_3 となることが Thornton により示されている⁴¹⁾。このように、 Al_2O_3 の結晶化温度は高く、通常のPVDを用いても数百℃程度の温度ではアモルファス状態の Al_2O_3 薄膜しか現状では生成されていない。また、このようなPVDで作製した Al_2O_3 膜の硬度は、Hv1000 とCVDで得られた膜より低い。

最近では、従来のPVDに代わってカソードアークプラズマ⁴³⁾やイオンビームとPVDを併用した薄膜形成方法^{44)~48)}、あるいはイオンビームとCVDを併用した薄膜形成方法⁴⁹⁾も検討されている。カソードアークプラズマで作製された Al_2O_3 膜は250℃以下ではアモルファスであるが、300℃以上だと多結晶(hexagonal)相になるという報告もあるが、詳細な解析はまだ行われていない⁴³⁾。

また、イオンビームスパッタ(IBM: Ion Beam Sputtering)によると、基板温度360℃で γ - Al_2O_3 クラスターとアモルファスの混合相が作製されるという報告がある⁴⁶⁾。さらに、イオンビーム支援蒸着法(IBAD: Ion Beam Assisted Deposition)で形成された Al_2O_3 膜は基板温度が室温ではアモルファスであるが、600℃にすると結晶質の η 相なることが確認されている⁴⁷⁾。いずれも結晶構造の解析には電子線回折を用いている。

Ion-beam-induced CVDで作製した Al_2O_3 膜はコンパクトで密な膜であったが構造はアモルファスであることが報告されている⁴⁹⁾。

1.4 非晶質 Al_2O_3 薄膜の結晶化

一方では、作製したアモルファス状態の Al_2O_3 薄膜を結晶化させるために熱処理を施すことが従来から行われている。しかしながら、アモルファス状態の Al_2O_3 薄膜を α 相にするには1000℃以上の加熱が必要で、 γ 相への転移でも600℃以上の加熱が必要であるとされている^{50)~52)}。

そこで、従来の熱処理に代わる低温処理方法としてレーザーやイオンビームを利用

する研究が試みられている。例えば、無定形のアルマイト皮膜にレーザ光を照射し、基材アルミニウムには熱影響を与えず、皮膜のみを加熱、結晶化、硬化させる方法もある。しかし、この場合には結晶化によって体積収縮が起こり、表面には多数のクラックが発生するという問題点がある。

イオンビームを用いて Al_2O_3 薄膜の相変態を成功させた例としては、Galuskaら⁵³⁾、および松村ら⁵⁴⁾の報告がある。Galuskaらはアモルファス相の Al_2O_3 に対して 1×10^{17} ions/cm² のKrイオンを照射することで、350°Cで結晶質への変態を確認している⁵³⁾。また、松村らもアモルファス状態の Al_2O_3 薄膜にB, O, Al, Arイオンを照射した場合に、アモルファス相からより高温相の γ 結晶相に変態すると報告している⁵⁴⁾。しかし、この方法では成膜プロセスとその後の結晶化のための後処理の2つのプロセスが必要で、1つのプロセスだけで結晶質の Al_2O_3 を低温で作製した報告はまだない。

1.5 本章の目的

これに対して、イオン注入はアルミニウム基材の表面改質を行うのに適した低温（室温）での処理が可能である。第2章で述べたように、Al基材へ直接Nイオンを注入することで、室温で結晶質のAlNが作製できる。

そこで、本研究ではアルミニウム基材へ結晶質の Al_2O_3 を低温で形成することを目的に、Nイオン注入の場合と同様に、Alに直接Oイオンを注入することを試みた。

AlへのOイオン注入に関する従来の研究例をまとめた結果は表1.5に示したが、これまでもすでにいくつかのグループで研究が行われてきた。しかしながら、バルクのAl板に直接多量の O_2^+ イオンを注入して Al_2O_3 を作製を行った例はMusketら⁵⁵⁾により報告されているだけである。そのときの注入量は 1.6×10^{18} ions/cm² までで、それ以上の注入量に対してOの挙動や分布についてはまだわかっていない。また、結晶質の Al_2O_3 が形成されたという報告もまだない。

本研究では、Musketら⁵⁵⁾と同様にバルクのAl板を用いて、これに今まで報告された注入量の中で最高値となる 4×10^{18} ions/cm² もの多量の O_2^+ イオンを注入して、 Al_2O_3 の室温合成を試みた。このとき作製した Al_2O_3 の組成分布、結合状態、結晶構造などを各種分析手段を駆使して評価し、 Al_2O_3 の形成過程をAlNの場合と比較しながら考察した。

第 2 節 実 験

2.1 試料の作成

イオン注入に用いた試料は、日本軽金属㈱製のAl多結晶、およびAl単結晶である。前者は純度99.99%の圧延した厚さ 1mm の純Al板、また後者は加熱後焼鈍して結晶粒を成長させて作製した単結晶で結晶方位は (1 1 1) である。試料の大きさはおよそ $1 \times 1 \text{ cm}^2$ である。両者とも、アセトン及びトリクロロエチレン中での超音波洗浄を行ってから使用した。

イオン注入はNイオン注入の場合と同様に、理化学研究所のイオン注入装置RIKEN 200 kV Low Current Implanter を用いた。イオン源には高周波 (RF) 放電型を用い、酸素イオン注入の場合、これに O_2 ガスを導入してRF放電によりイオン化させ、引き出したイオンのうち質量分離した酸素分子イオン (O_2^+) を試料に照射した。このとき、イオンビームが照射する基板の領域は $3 \times 3 \text{ cm}^2$ である。イオン注入条件を以下に示す。

表3.1 Alへの O_2 イオン注入条件

イオン種	: O_2^+ イオン
加速エネルギー	: 150 keV (75keV の O^+ に相当する)
注入量	: 1×10^{18} , 2×10^{18} , 4×10^{18} ions/ cm^2
イオン電流密度	: $\sim 3.0 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$
イオン注入温度	: 室温 (外部からの加熱なし)
注入室の真空度	: $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$

2.2 評価方法

O_2^+ イオン注入されたAl表層の組成分布、結合状態、および結晶構造についてNイオン注入の場合と同様な分析を行った。また、イオン注入による基板表面の荒れ、および体積膨張を評価するため、表面粗さを測定した。分析方法、およびその条件は以下の通りである。

1) 注入イオンの深さ方向の組成分布の分析

分析装置 : PHI社の 590A/54E 型表面分析装置 (AES/ESCA)

スパッタイオン : 5keV のArイオン

分析元素 : Al, N, O, および C の各元素

271eV の C KLL のピークにより補正

深さの表示は分析中のスパッタリングを特定し難いためスパッタリング時間で表示した。また、絶対濃度は密度を特定し難いためオージェ感度係数を導入して原子濃度比として表示した。

2) Al基板との化学結合状態の分析

分析装置 : PHI社の 590A/54E 型表面分析装置 (AES/ESCA)

X 線源 : MgK α

分析元素 : Al2p, および O1s

284.6eV の Cls のピークにより補正

3) X線回折による Al表層の結晶構造の分析

分析装置 : 理学電機製 X線回折装置 (RAD-rR)

X 線源 : 50kV, 200mA の CuK α 線

分析方法 : θ -2 θ 法

4) 電子線回折によるAl表層の結晶構造の分析

分析装置 : 日立製作所製 H800 分析電顕装置

加速電圧 : 200kV の電子線

分析方法 : ブロムメタノール試薬でAl基板を溶解することで、注入層のみを膜として分離、抽出した。

5) 赤外吸収スペクトルの測定

分析装置 : 日本分光製 FTIR 装置

分析方法 : ATR (Attenuated Total Refraction) 法

6) 表面粗さの測定

分析装置 : Taylor-Hobson 社製表面粗さ計 Talystep

第 3 節 結 果

本節では、作製したAl₂O₃を各種分析機器を用いて評価した結果について述べる。

Al基板上に高濃度のOイオンを注入することにより、室温で γ -Al₂O₃微結晶が形成できることを各種分析結果から明かにする。

3.1 組成分布

図3.1は、理研の低電流イオン注入装置を用いて、多結晶Al基板に150keVの酸素分子イオン(O₂⁺)を(a) 5×10^{17} , (b) 1×10^{18} , (c) 2×10^{18} ions/cm² 注入したときの組成分布を示す。測定は、Arイオンスパッタリングを併用したAES分析法で行った。この場合の注入量はO⁺を 1×10^{18} , 2×10^{18} , 4×10^{18} ions/cm² 注入したことに対応する。横軸のスパッタリング時間に対して、縦軸は原子組成比をとったもので、深さ方向によりAlの感度係数が変化するとと思われるが、この場合Alの感度係数だけで統一して補正した。

まず、図3.1の結果をみると不純物としてCが検出されているが、このCは 2×10^{18} ions/cm² の注入量まではほとんど最表面だけで、汚染のない純粋な注入層であることがわかる。しかし、Oの注入量が多くなるとCは内部へ侵入していくのが観察される。

次に、注入したOの分布を見ると、注入量に応じて異なった分布を示すことがわかる。図3.1(a)に示すようにO注入量が比較的少ない時には、LSS理論で予測されるようなガウス分布を形成する。この段階では、layerとしてのAl₂O₃を形成するにはまだ至っていない。ところが、図3.1(b)に示すようにOの注入量が 2×10^{18} ions/cm² と増加すると、注入イオンの分布はガウス分布から外れ、Oの最大濃度は母材のAl濃度に対し2:3の比になるような台形状の分布をとるようになる。このような分布は、LSS理論では予測できない分布で、AlへのNイオン注入と同様な結果を示している。このとき、Al表層には埋め込まれたようなAl₂O₃層が形成されていると推測される。ここまでの結果は、180keVのO₂⁺を 1.6×10^{18} ions/cm² 注入したR.G. Musketら⁵⁵⁾によるAES深さ分布と一致している。

さらに、AlとOの組成比がO/Al > 1.5となる 4×10^{18} ions/cm² もの多量のOを注入していくと、図3.1(c)に示すようにOの分布はAl₂O₃の組成比を越えることなく最大濃度で飽和し、過剰のOはAl表面側に移動したような分布となることがわかる。この結果は、埋め込みAl₂O₃層はOの多量注入と共に完全なAl₂O₃膜へと成長して過程を示すものと考えられる。この組成分布を基にしたAl₂O₃の形成プロセスについては、N注入の場合と比較しながら後に考察する。

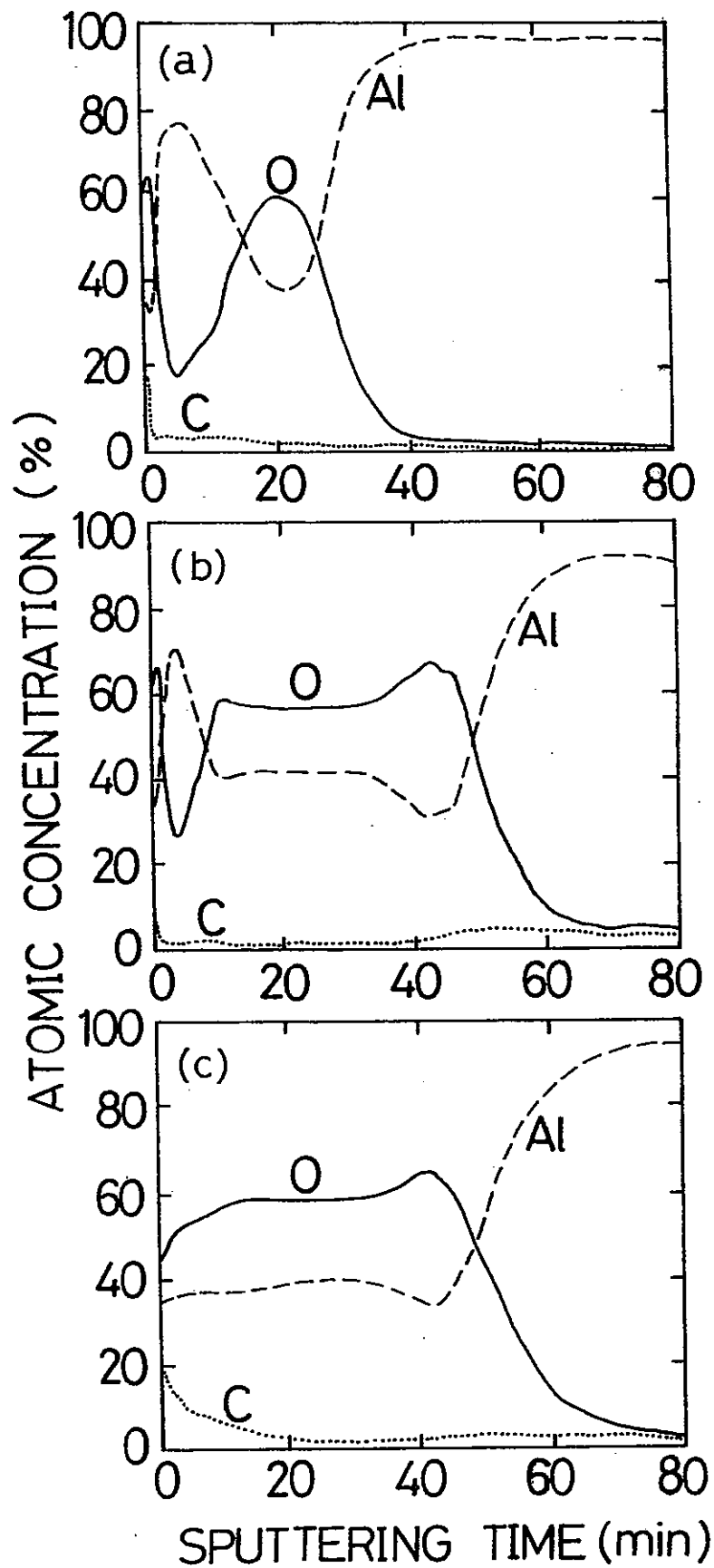


図3.1 150keV, O_2^+ イオン注入したAlのAESによる深さ方向の組成分布
 (a) $1 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (b) $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (c) $4 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$

3.2 結合状態

Al-O の結合状態を調べるために、AESスペクトルの状態分析、およびXPSによる結合エネルギーの測定を行った。

図3.2 は、図3.1(a) に対応したAESスペクトルの状態変化を示す。スパッタ時間、すなわち表面からの深さと共に、スペクトル形状に変化が見られる。図3.2(a) の as received (最表面) では表面酸化膜によると思われるOと不純物による汚染物Cが検出されているが、(b)の10分スパッタ後ではAlとOのスペクトルの形状は変化している。また、(c)の20分スパッタ後のAlとOのスペクトルの形状は、最表面の(a)とほぼ同じ形状になる。さらに、40分スパッタ後の(d)ではOのピークが消滅し、Alの形状は(b)とほぼ一致する。

これは、図3.1(a) をみればわかるように、20分スパッタ時点ではAlとOは結合して Al_2O_3 を形成しているため、最表面の自然酸化膜と同様な状態を示したと考えられる。これに対し、10分スパッタ後のAlの結合状態はOの影響を受けているものの、そのスペクトル形状が40分スパッタ後の metallic Al に類似していることから、まだ完全な酸化物を形成するに至っていないと思われる。このように、AESスペクトル形状の変化からも、AlとOの結合状態についてある程度は推測される。

さらに、AlとOの結合エネルギーを測定するために、XPSによる分析を行った。図3.3 は、図3.1(b)で10分スパッタ時に対応した深さでの Al2p と O1s のXPSスペクトルを示す。まず、Al2p のスペクトルを見ると、75eV 付近の大きなピークと72eV 付近の小さな2つのピークが観察される。この75eV 付近の大きなピークは Al_2O_3 の結合エネルギーに対応し、72eV 付近の小さなピークは metallic なAlに匹敵する⁵⁶⁾ ~ ⁵⁹⁾。従って、AlとOは化学的に結合し、 Al_2O_3 として存在しているが、未結合のAlもわずかに残留しているのが確認できる。

これは、P. D. Prabhawalkarら⁶⁰⁾の結果に一致する。彼らは、30keVの O_2^+ イオンをAl箔に注入し、注入量の増加に伴うXPSスペクトルの変化を測定している。その結果によると、 Al_2O_3 の結合エネルギーは 75.5eV に、metallic なAlは 73eV にそのピークが検出されている。さらに、 5×10^{17} ions/cm² の注入量で metallic なAlがXPSスペクトルから検出できなくなったと報告している。

次に、O1s のスペクトルをみると、結合エネルギーは 531eV を示している。これは、図2.7 のNイオン注入したAl表層の XPS スペクトルですでに示したように、Alとの酸化物による結合エネルギー値に対応する⁵⁶⁾ ~ ⁵⁹⁾。従って、O1s の結合状態からも、 Al_2O_3 酸化物の形成が確認される。

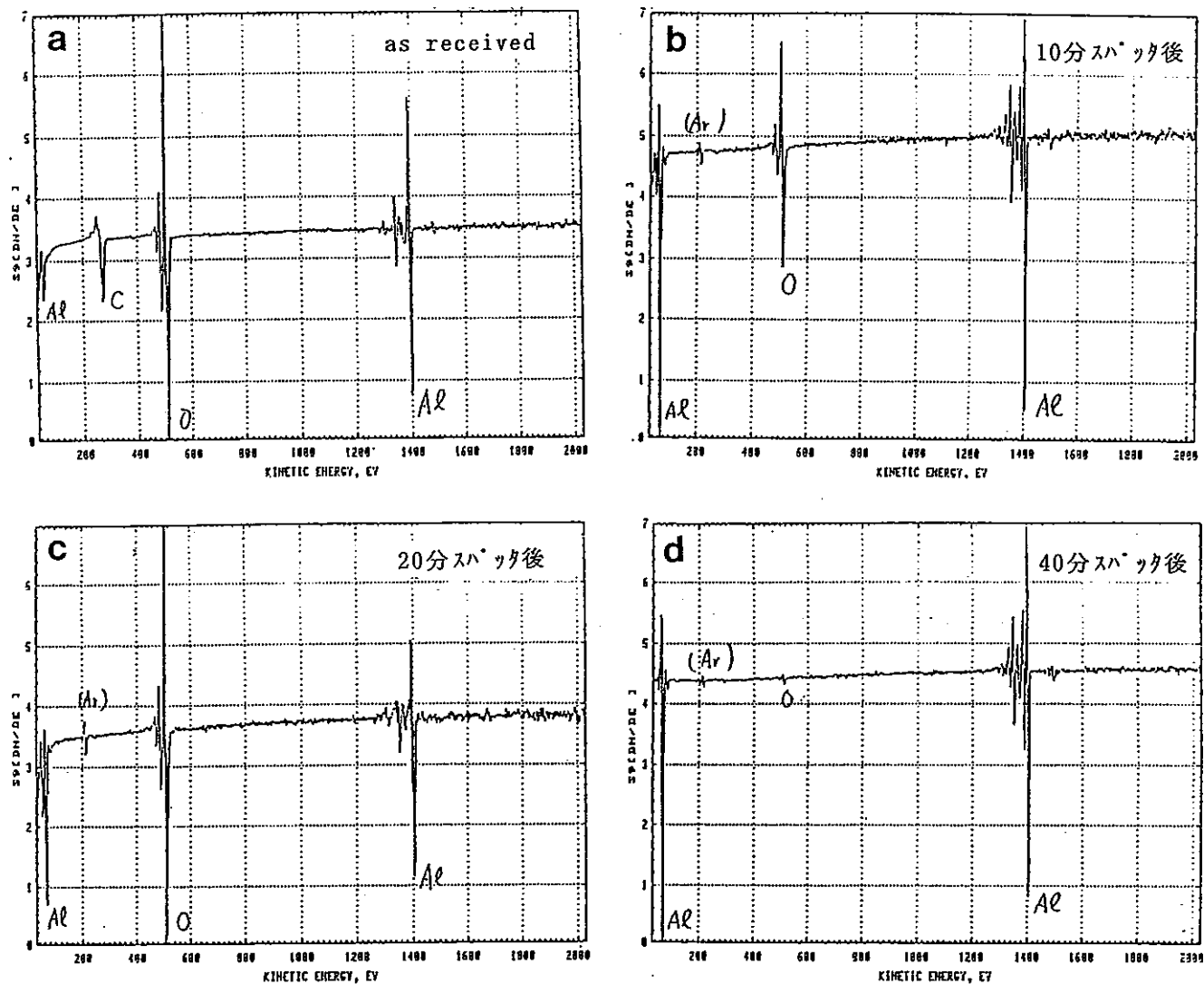


図3.2 Oイオン注入したAlの深さ方向のAESスペクトルの状態変化
(150keV, O_2^+ ; $1 \times 10^{18} O^+$ ions/cm²)

(a) as received (b) 10分スパッタ後
(c) 20分スパッタ後 (d) 40分スパッタ後

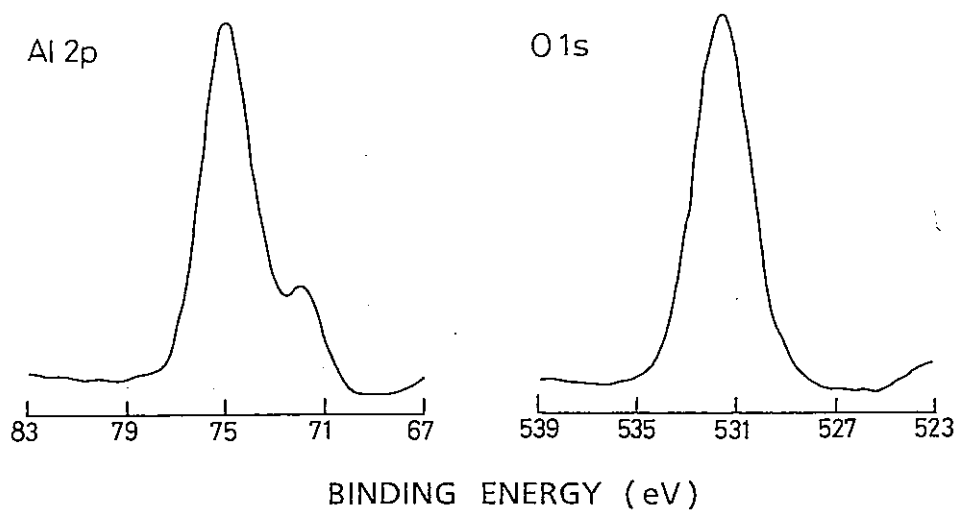


図3.3 Oイオン注入したAlのXPSスペクトル
(150keV, O_2^+ ; $2 \times 10^{18} O^+$ ions/cm²)

3.3 結晶構造

O注入したAl表層の構造を評価するために、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折パターンを測定した。図3.4は、150keVの O_2^+ イオンを 2×10^{18} ions/cm²注入したときのAl多結晶、およびAl単結晶の回折パターンを示す。(a)のAl多結晶へのO注入では、母材のAlの回折線の他に、(4 0 0)に配向した $\gamma-Al_2O_3$ のピークが検出されているのがわかる。また、(b)のAl単結晶へのO注入でも、母材のAlの回折線の他にわずかながら多結晶の場合と同様に、(4 0 0)に配向した $\gamma-Al_2O_3$ のピークが認められる。このように、回折強度が微弱でアモルファス状であるのは、結晶粒の微細化効果によるもので、いわゆる微結晶が生成されたものと考えられる。

このことを確認するため、X線よりプローブ径を微細に絞れる電子線を用いて、電子線透過観察(TEM)、および電子線回折による注入層の微構造を解析した。この試料の作製に当たっては、N注入のときと同様に注入層のみを基板のAlから分離・抽出した。また、同上の基板でイオン注入を行わなかったものを比較用として用いた。

図3.5(a)は、150keVの O_2^+ イオンを 2×10^{18} ions/cm²注入したときのTEM像を示す。その表面を観察すると、凹凸が激しく荒れており複雑な模様が見られるが、比較的フラットの視野を更に拡大すると、図3.5(b)に示すようにデンドライト状の模様が観察される。このデンドライト模様は、3nm前後の微細粒子から成立っていると推定される。

図3.6(a)は、図3.5(a)の視野に対応した電子線回折像を示す。回折像はN-スポットであるが、大部分のスポットは円周方向に延び、原点の回りに約30°の範囲の円弧を示している。このスポットの延びは、制限視野絞り径を大きくすると円弧はより長く延びる。このことは、サンプルの皮膜が多結晶でベンドしているためと考えられる。N-スポットは単結晶性を示しているが、1つのスポットによる暗視野像を見ると、3nm前後のクラスター状の微粒子が不規則に分布している。以上の点から、単結晶ではなく配向性をもった多結晶と考えるべきであろう。

図3.6(b)は、比較用としてイオン注入しなかった自然酸化皮膜のみの電子線回折像を示す。回折像は注入層のN-スポットパターンとは異なり、ハロー状である。この結果から、図3.5(b)のデンドライト模様はイオン注入することによって生成されたものと考えられる。

表3.2は、回折像から算出した格子面間隔 d 値を示す。注入層の d 値は基材のAlより大きくなり、Al酸化物の値に対応する。この d 値をJCPDS⁶⁾¹⁾カードと照合すると、 $\gamma-Al_2O_3$ にほぼ一致するのがわかる。

O注入によるバブルの形成の有無については、20万倍に拡大した図3.7の視野にも

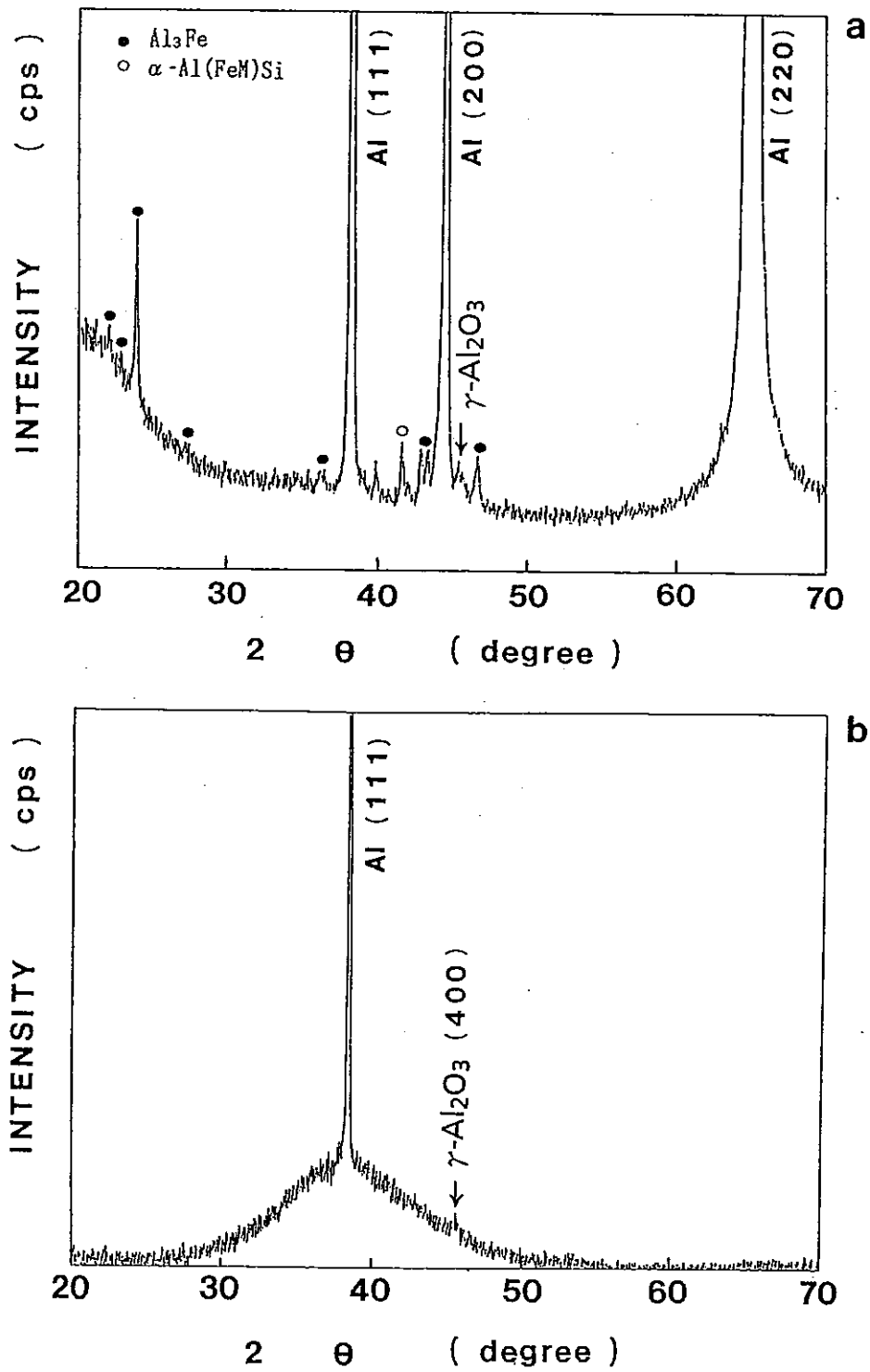
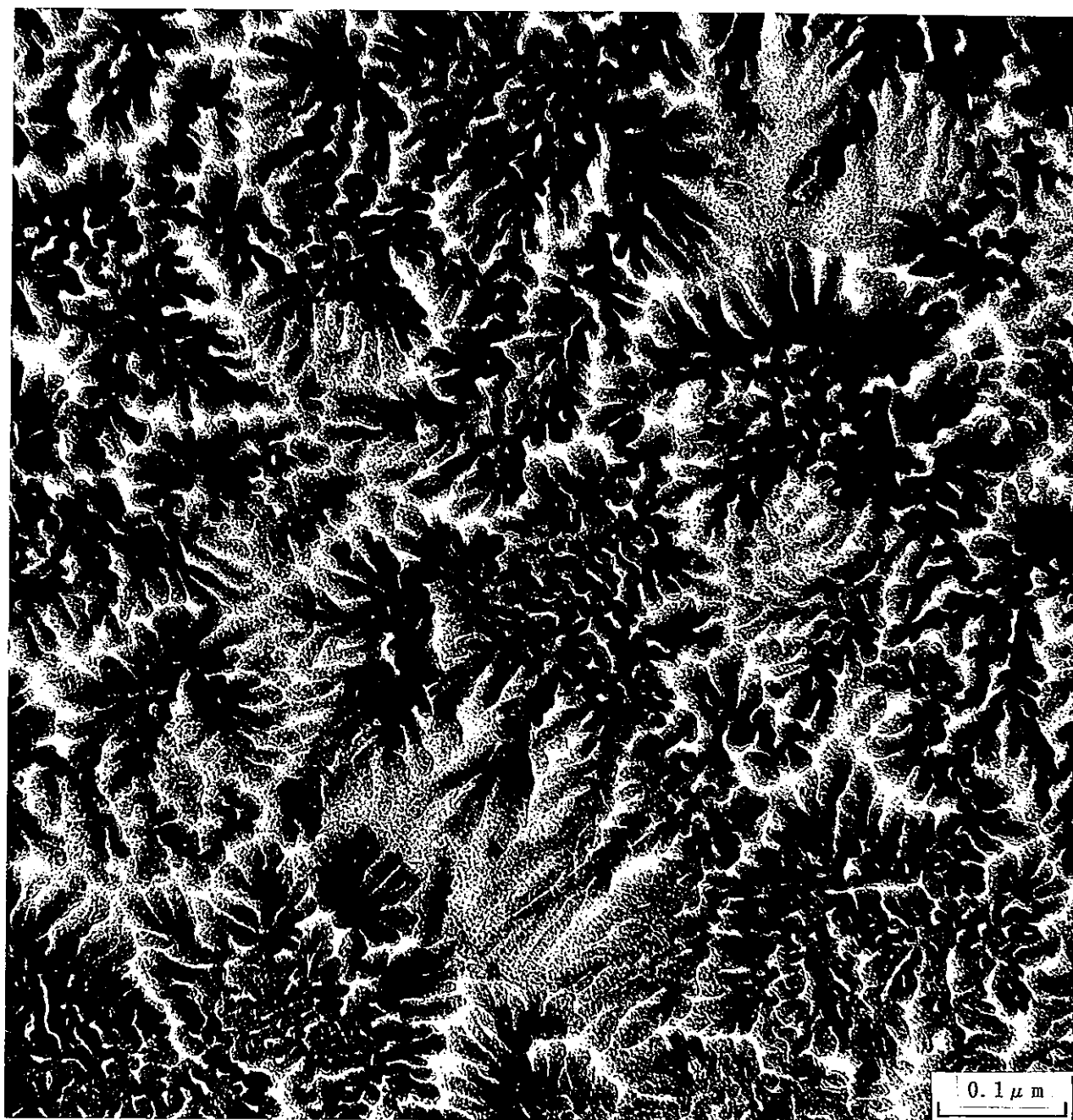


図3.4 150keV, O_2^+ イオン注入したAlのX線回折パターン
 注入量: $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (a) Al合金
 (b) Al単結晶

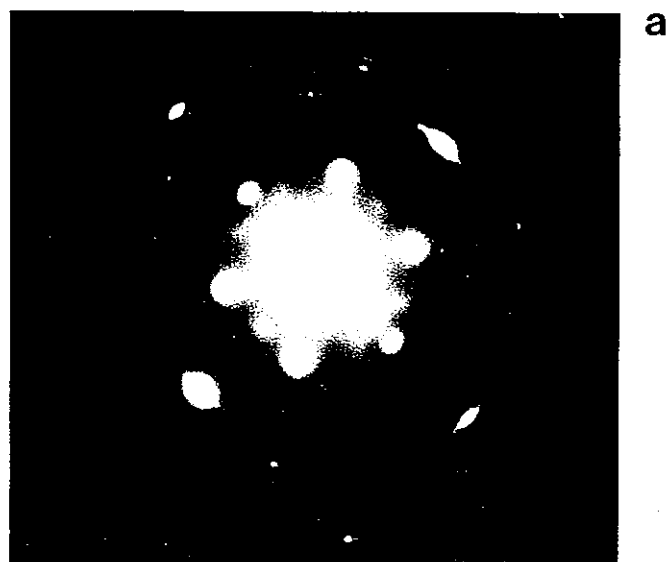


a

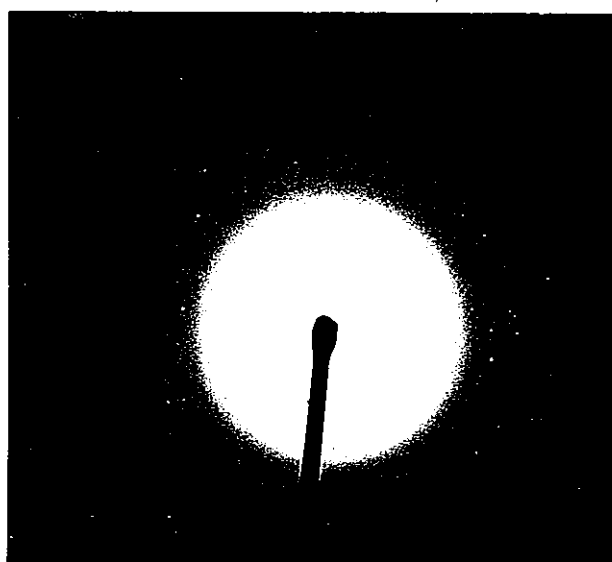


b

図3.5 Oイオン注入したAl単結晶の透過電子顕微鏡観察
 (加速エネルギー: 150kV, 注入量: 2×10^{18} O^+ ions/cm²)
 (a) 10,000倍, (b) 200,000倍



a



b

図3.6 O^+ イオン注入したAl単結晶の電子線回折パターン

(a) 加速エネルギー: 150kV, 注入量: $2 \times 10^{18} O^+ \text{ ions/cm}^2$

(b) 未注入Al単結晶 (自然酸化皮膜)

バブルらしきものの存在は観察されていない。また、デンドライドを構成している3nmの微細粒子をイオン注入で発生した残存 O_2 ガスによるバブルと仮定した場合、このバブルに電子線が入射すれば O_2 ガス体による散乱を起し、ハロー状の回折像となるであろう。暗視野像で3nmの微細粒子を見た場合の回折像はN-スポットであるから、微細粒子はガス体とはいえず仮定と合致しない。従って、微細粒子はバブルとは考えにくい。

表3.2 イオン注入で作製した $\gamma-Al_2O_3$ の格子定数

observed values d (nm)	JCPDS card d (nm)	$\gamma-Al_2O_3$ (h k l)
0.457	0.45600	(1 1 1)
0.282	0.28000	(2 2 0)
0.243	0.23900	(3 1 1)
0.229	0.22800	(2 2 2)
0.196	0.19770	(4 0 0)
0.156	0.15200	(5 1 1)
0.140	0.13950	(4 4 0)
0.114	0.11400	(4 4 4)
0.088	0.08840	(8 4 0)

以上の TEM/TED による結晶構造の解析から次のことが明かになった。

- 1) O イオン注入したAl基板表層の結晶構造は単結晶の Al_2O_3 ではなく、配向性をもった $\gamma-Al_2O_3$ の微結晶である。
- 2) イオン注入皮膜のTEM像はデンドライド状の模様を示し、デンドライドは3nm前後の微粒子の集合体によって形成されている。
- 3) 多量の O 注入に伴う未反応の残存 O_2 によるバブルの生成は認められない。

3.4 赤外分光

図3.7 は、150keV の O_2^+ を注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの O 注入量依存性を示す。この結果によると、未注入のAl板(a)では吸収ピークは検出されないが、 1×10^{18} ions/cm² 注入した試料(b)では波数500 cm⁻¹ と900 cm⁻¹ の間にブロード

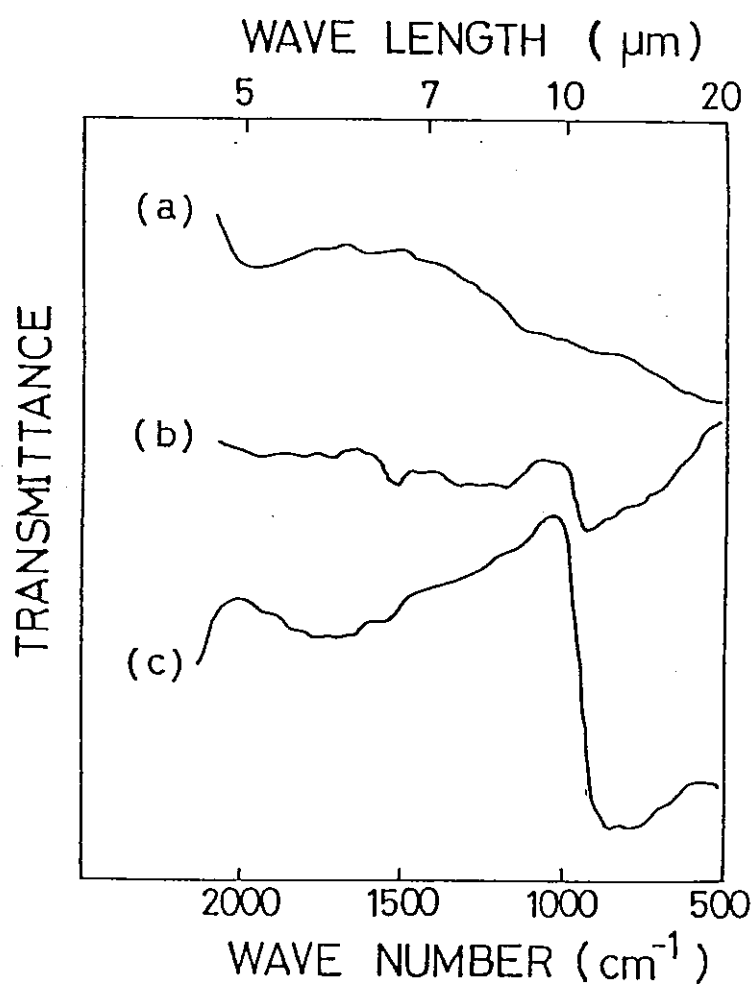


図3.7 150keV , O_2^+ イオン注入したAlの赤外吸収スペクトル
 注入量 (a) 未注入Al板
 (b) $1 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
 (c) $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$

な吸収が見られる。この吸収帯は、Al-O 間の伸縮振動に対応するスペクトルであると考えられる。注入量が2倍の(c)に至ると、吸収ピークの深さは(b)よりさらにシャープになり、ピーク位置は短波数側にわずかにシフトしているのがわかる。

α および γ - Al_2O_3 の赤外吸収スペクトルは、 460cm^{-1} 、および $500\text{--}850\text{cm}^{-1}$ に検出されることが報告されている^{4), 62)}。また、 γ - Al_2O_3 粉末の標準試料のスペクトルも $400\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ にブロードな吸収ピークを示されている⁶³⁾。本研究で作製された Al 酸化物のピーク位置および形状は γ - Al_2O_3 のそれとほぼ一致することから、イオン注入で作製した Al_2O_3 は γ - Al_2O_3 であると考えられる。同様な結果は、Balarin ら⁶⁴⁾ によっても報告されている。彼らの結果によると、低エネルギー ($0.5\text{--}2\text{keV}$) の酸素イオンを Al 膜に注入した赤外吸収スペクトルは、波数 $500\text{--}900\text{cm}^{-1}$ の間に同様なピークを検出している。

以上の赤外分光の結果から、本研究で作製された Al_2O_3 は γ - Al_2O_3 であることが確認された。この結果は、X線回折や電子線回折で結晶構造を同定した結果と一致する。また、注入量と赤外吸収スペクトルとの関係は、 Al_2O_3 の形成過程とよく対応した結果を示すこともわかった。

3.5 イオン注入に伴う表面状態の変化

イオンを材料表面に照射すると、内部構造の変化に伴う体積変化が起こる。この体積変化は、注入層における固有の内部応力の発生をもたらす^{65), 66)}。

ところで、金属への多量イオン注入による化合物の結晶成長、いわゆる SIBIC モデルでは結晶成長の driving force として、この応力がむしろ不可欠であると考えている。そこで、これを確認するために注入層の体積膨張について検討した。

図3.8 は、0イオン注入による注入層の膨張を測定するために一部をマスキングし、注入後その界面の段差をタリステップ (Taylor-Hobson 社製表面粗さ計) で測定した結果を示す。基板には鏡面研磨した磁気ディスク用の Al-Mg 合金を、またマスキング材には市販のアルミ箔を用いた。 $6 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の O を注入した部分と、マスキングした未注入部との表面粗さを測定した結果、未注入部と比較して0イオンを注入した部分では粗さが $0.8 \mu\text{m}$ 程増加し、その表面は膨張しているのがわかる。このように、Al に O イオンが注入されると、 Al_2O_3 が形成され Al 表面は膨張する。

次にイオン注入に伴う表面状態の変化を評価するため、イオン注入前後の表面粗さの測定、および表面状態を顕微鏡観察した。図3.9 はその結果で、タリステップで表面粗さを測定した結果、未注入の鏡面研磨した Al-Mg 合金基板 (a) の平均表面粗さ R_a は $5\text{--}6\text{nm}$ であるが、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の O を注入した (b) の R_a は $\sim 8\text{nm}$ 、さらに $1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 注入した (c) では $27\text{--}32\text{nm}$ と R_a は大きくなり、注入

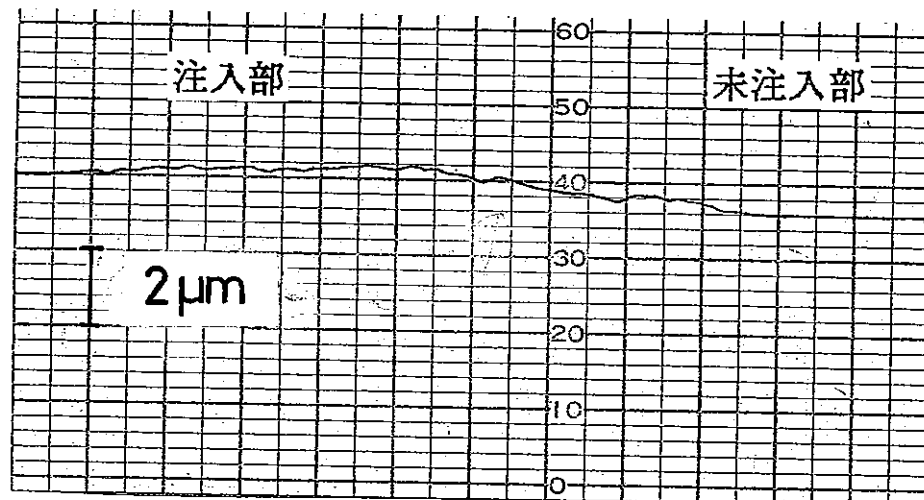
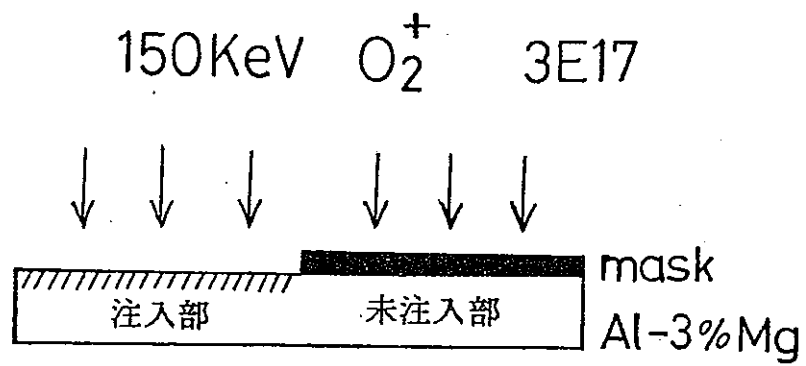


図3.8 O イオン注入したAlの体積膨張
(加速エネルギー: 150kV, 注入量: $6 \times 10^{17} O^+ \text{ ions/cm}^2$)

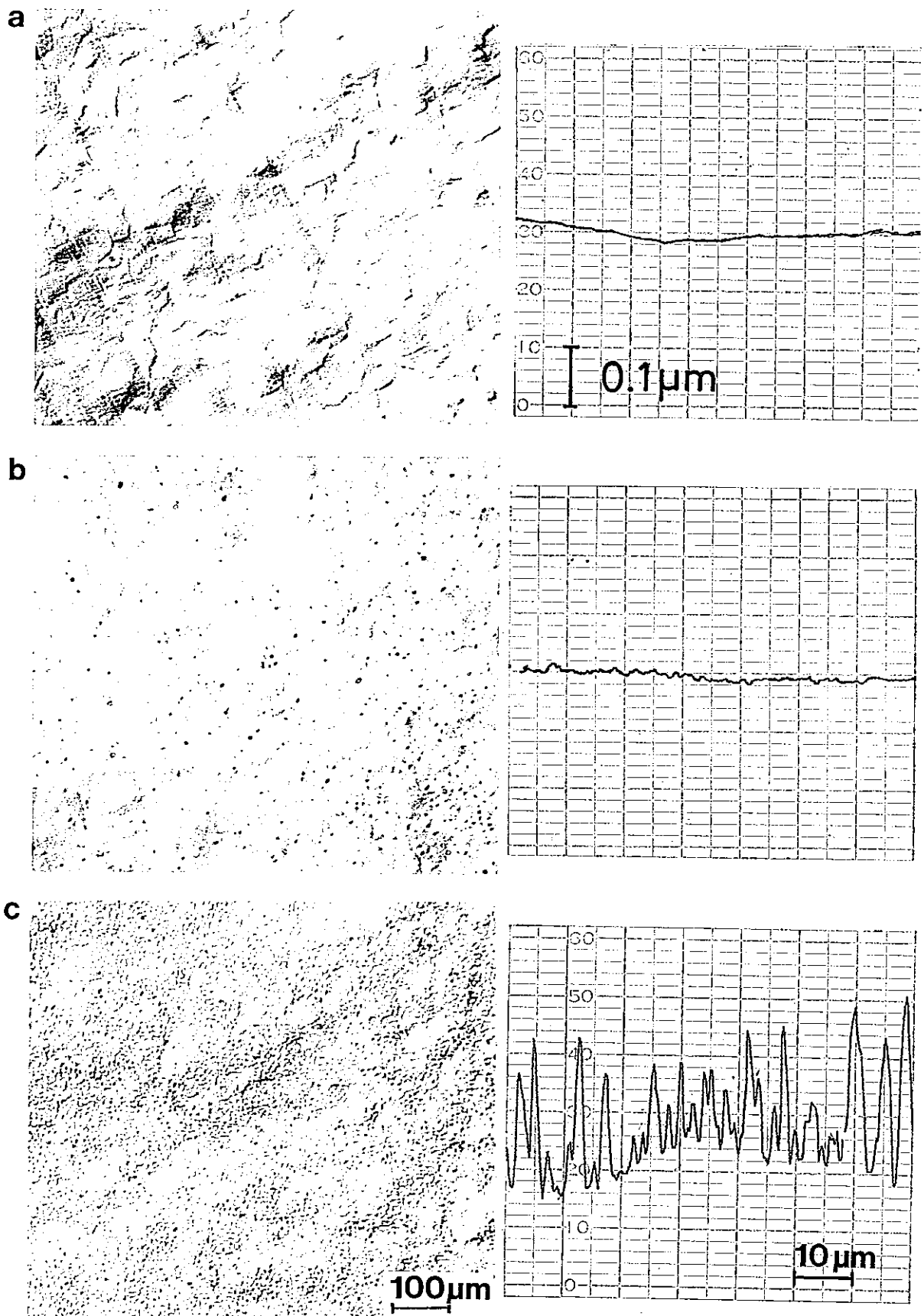


図3.9 150keV, O_2^+ イオン注入したAlの表面粗さ
 注入量 (a) 未注入Al板 (Al-3%Mg合金)
 (b) $2 \times 10^{17} O^+$ ions/cm²
 (c) $1 \times 10^{18} O^+$ ions/cm²

量と共に表面が荒れていく様子がわかる。また、このときの表面状態を光学顕微鏡で観察すると、表面粗さに対応して表面が荒れているのが確認される。これは、高濃度注入に伴うスパッタリング現象で、表面が削り取られた結果によると考えられる。

以上の結果から、基材結晶中にイオンが注入されると、化合物層の生成により体積膨張が生じること、また、高濃度注入により表面粗さ増加することが明かとなった。このときの体積膨張は、固有応力発生の原因となると考えられる。

第 4 節 考 察

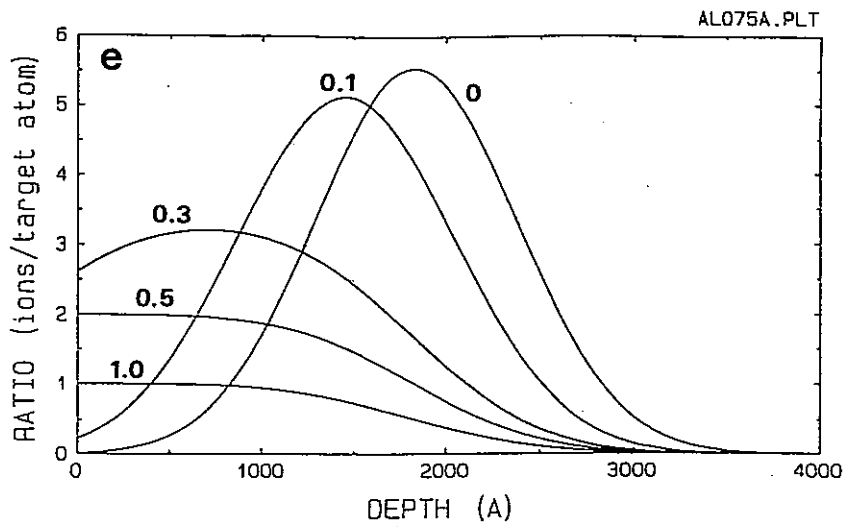
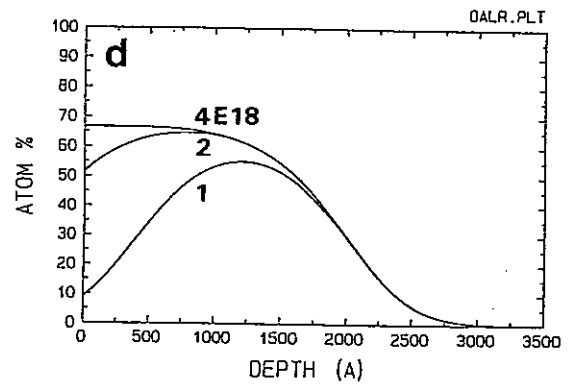
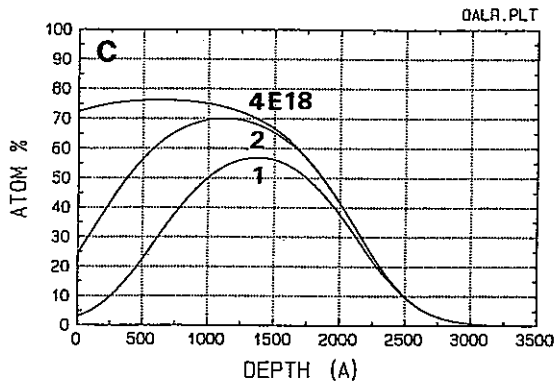
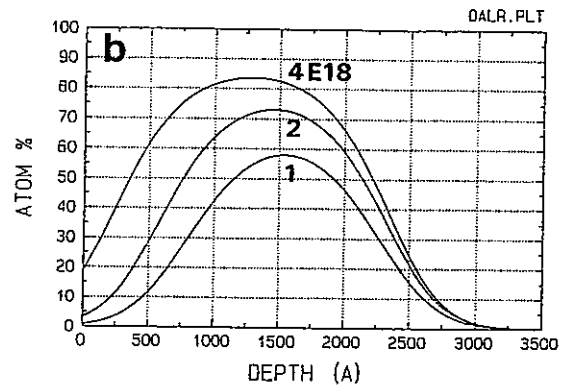
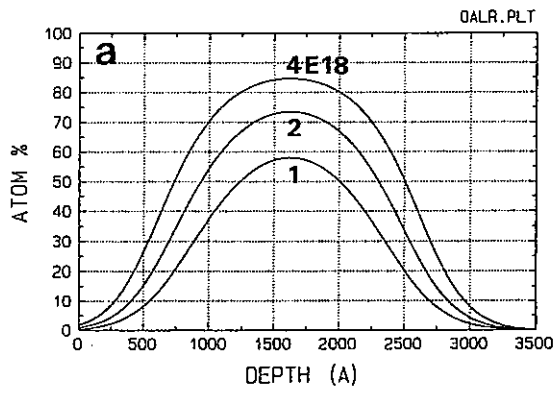
本節では、イオン注入による Al_2O_3 の形成過程をOイオンの分布などから検討する。また、イオン注入で作製した Al_2O_3 の結晶構造をNイオン注入の場合と比較しながら考察する。

4.1 注入した O イオンの分布と Al_2O_3 の形成過程

図3.10 は、AlへOイオン注入したときの分布を計算した結果を示す。計算に当たっては、Nイオン注入の場合と同様な仮定のもとで、スパッタリング効果を考慮したLSS理論を用いた。(a)～(d)には、スパッタ率を $0 \sim 0.5 \text{ atoms/ion}$ で変化させたときの分布を比較しているが、この場合、多量注入により組成が変わってもその間のスパッタ率は一定で、注入により基板密度は変化しないと仮定した。

最大濃度の深さは、注入量の増加と共に表面に移動するが、スパッタ率が小さい場合は移動量は僅かである。図3.1の実験結果と計算結果を比較すると、この場合のスパッタ率は(c)の 0.3 atoms/ion 程度ではないかと推測される。

図3.1の深さ方向の組成分布をみると、AlへのNイオン注入と同様な結果を示している。すなわち、比較的低い注入量ではガウス分布を形成するが、多量注入を行うと注入イオンの濃度が母材の濃度を越えず、ガウス分布から外れた台形状の分布を形成する。図3.11は、このOイオンの分布から推測した Al_2O_3 の形成過程を示す。図3.1の各注入量でのAlの組成分布を、Ionic Al (イオン注入によるOと結合した



0^+-Al ; 75keV; 4×10^{18} ions/cm²; S=0/0.1/0.3/0.5/1.0

図3.10 スパッタリング率を考慮して計算したAlヘイオン注入した0の分布
(加速エネルギー: 150keV, 注入量: 1E18, 2E18, 4E18)

- (a) スパッタリング率: 0
- (b) スパッタリング率: 0.1
- (c) スパッタリング率: 0.3
- (d) スパッタリング率: 0.5
- (e) 注入量 4E18 でのスパッタリング率依存性

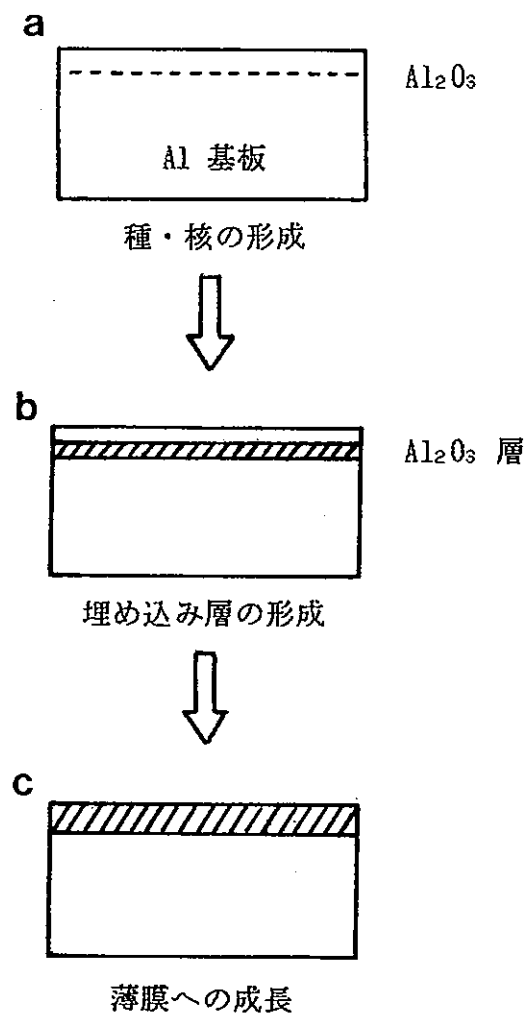
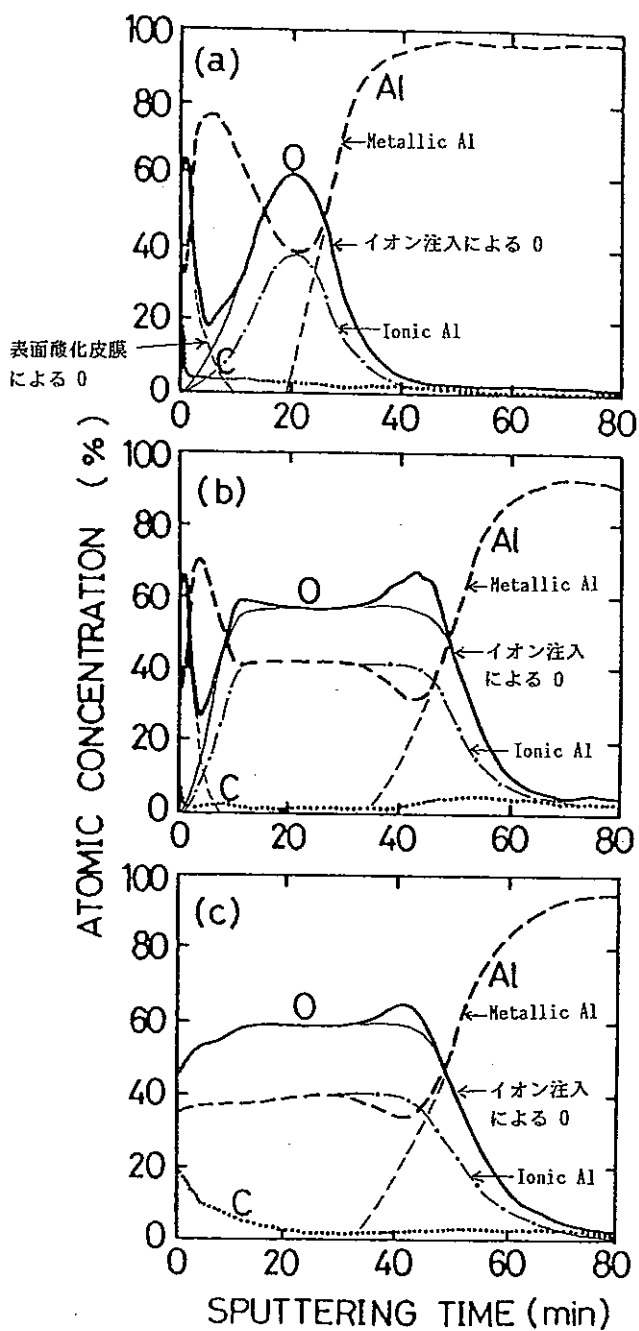


図3.11 AlへのOイオン注入による Al_2O_3 の形成過程
 (a) $1 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$: 種・核の形成
 (b) $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$: 埋め込み層の形成
 (c) $4 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$: 薄膜への成長

Al) と Metallic Al (それ以外) に分離すると、図3.11(a) のイオン注入によるOは Ionic Al とほぼ 3:2 の割合になっているのがわかる。すなわち、図3.11 の右側の形成プロセスをモデル化した図に示すように、この段階で Al_2O_3 の種または核が形成され、基板のAl中に点状に分布すると考えられる。次に(b)の注入量になると、Ionic Al に対応したイオン注入によるOの分布は、こぶもなくなり完全な台形状の分布となる。すなわち、注入初期に形成された Al_2O_3 の種または核をもとに、 Al_2O_3 層がAl内部に埋め込まれた層として形成される。さらに注入量を増やした(c)では、埋め込み層が内部から表面に向かって成長し、 Al_2O_3 薄膜となる。この結果は、余剰のOは生成した Al_2O_3 層の厚さを増加させる現象があることを示唆する。

このような台形分布の形成プロセスとして、第2章のAlへのNイオン注入の際、我々は「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC)」と名付けて、この現象を説明した。従って、AlへのOイオン注入の場合も、Nイオン注入の場合と同様なSIBICが起こっており、 Al_2O_3 の形成過程もこのモデルで説明できると考えられる。

このSIBICモデルでは、台形状分布の形成、および金属への高濃度イオン注入による結晶成長の driving force として、イオン注入で発生した stress (内部応力) が positive に作用し、結晶成長に重要な役割を果たすと考えた。この stress の発生原因の一つに注入層の体積膨張があげられる。本研究においても、図3.8 に示したようにAlへのOイオン注入による Al_2O_3 の形成に伴い、Al表面は膨張することを確認した。

一般に、イオン注入では注入層を膨張させ、その体積膨張は数%にも及ぶと見積られている。これは不純物原子の詰め込み効果と照射欠陥生成に起因すると考えられている。このような体積膨張は、実際には基板材料によって拘束されており、このため注入表面に平行に圧縮応力が誘起される^{65), 66)}。この圧縮応力は注入層の内部応力に変化をもたらす。しかしながら、イオン注入による表面改質層に発生する残留応力は複雑で、種々の実験による計測結果が報告されているが、まだ統一的な解釈がなされていないようである^{67) ~ 70)}。

いずれにせよ、Oイオン注入による Al_2O_3 の形成に限らず、Nイオン注入による窒化物の形成においても体積膨張が起こり、これに伴い内部応力が発生する⁷¹⁾。SIBICモデルでは、これが結晶成長の driving force として作用し、 Al_2O_3 形成機構として説明できると考えられる。

4.2 イオン注入で作製した Al_2O_3 の結晶構造

今回のAlへのOイオン注入で作製した Al_2O_3 の結晶構造は、X線回折や電子線回折、

および赤外分光の各種分析結果から γ - Al_2O_3 微結晶と同定された。アモルファスでなく結晶質の Al_2O_3 が形成されたが、この結果は実は理論予測とも一致するものである。

第2章の図2.20 で示したメタロイドの多量注入によって形成された非晶質合金との関係⁷²⁾において、AlへのOイオン注入の場合を考える。図中にはOのメタロイド原子半径は図示されていないが、Oの原子半径を 0.0603nm として、Alとの原子半径 0.143nm に対する原子半径比 R を計算すると、 $R=0.422$ となる。この結果、 R は 0.59 より小さくなり、Nイオン注入の場合と同様に非晶質ではなく結晶質領域に入る。従って、理論上はOはAl格子の格子間位置を占め、結晶質の化合物を形成すると考えられる。

この結果はまた、イオン注入のような非平衡プロセスであっても、 Al_2O_3 のように生成自由エネルギー、または生成熱が大きな負の値を示す系では、熱力学に基づいた平衡状態で起こる化学反応に従い、酸化物を形成することを示唆するものである。すなわち、化学量論比 $\text{O}/\text{Al}=1.5$ は維持され、 AlO_x 酸化物になることはない。

本研究で作製された γ - Al_2O_3 微結晶は、図3.5 の電子線回折の結果によると、単結晶状に方位がそろった γ - Al_2O_3 であることも確認された。単結晶の γ - Al_2O_3 は、低圧CVD法や分子線エピタキシ法を用いてSi基板上へのエピタキシャル膜が作製された例が報告されているが^{73)~76)}、Al基板上にはまだ行われていない。

一般に、 γ - Al_2O_3 は擬似ペーマイト (AlOOH) の脱水によって生成するか、アルミニウム金属を 450°C 以上の温度で熱酸化した時に生成する準安定相の物質であり、これは特殊な反応条件において最も熱力学的に安定に存在しうる、いわゆる遷移アルミナ群の一つである。アルミニウムを空気中において 450°C 以上の温度で加熱すると、その表面には 5nm 程度までの厚さを持つ無定形酸化皮膜がまず生成し、その後ある誘導時間を経て γ -アルミナ結晶が生成することが知られている^{77)・78)}。このように、 γ 以上の結晶性の熱酸化物を成長させるためには 450°C 以上の温度が必要とされている⁶⁾。

熱酸化以外でアルミニウム上への γ - Al_2O_3 の生成には、プラズマ酸化する方法が報告されている⁷⁹⁾。また、PVD法による γ - Al_2O_3 の生成においては、活性化反応性蒸着法⁸⁾ では 700°C 、スパッタリング法¹³⁾ でも 500°C 以上の基板温度が必要であることが報告されている。

これに対し、本研究のイオン注入による場合、室温で γ 相の Al_2O_3 微結晶を作製することができた。室温とは外部からの加熱がないことで、実際の基板温度はイオンビーム照射による加熱効果で百数十 $^\circ\text{C}$ には上がっていると考えられる。それでも、従来の熱酸化やPVD法の成膜温度よりはるかに低い。

このような結晶質の Al_2O_3 作製における低温化は、イオンビームによる効果であると考えられる。すでに第2章で述べたように、イオンビームと固体との相互作用は非弾性衝突や弾性衝突を起こし、熱スパイクを生成する。熱スパイクは、エネルギーが熱振動の形で局部的に付与された高温状態で、非平衡状態を誘起する。この高温状態は Al_2O_3 の結晶化温度に匹敵するため、原子の易動度が高くなり結晶化に至ったと考えられる。

今回の0イオンの注入エネルギーは150keVと一定にしたが、これはエネルギー的には非弾性衝突効果が支配的に起こる領域である。注入エネルギーと結晶成長の関係についてはすでに議論したように、衝突によるエネルギー損失に依存するところが大きい。すなわち、低エネルギーでイオン注入すると、弾性衝突により多量の照射損傷が発生し結晶化しにくい。高いエネルギーでは弾性衝突効果が注入イオンの最大濃度付近に集中し、表面近傍に非弾性衝突効果によると思われる結晶成長が起きたと考えられる。

本研究で作製された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は準安定な相である。熱スパイクによる高温状態は α 相の転移温度である1000℃以上に達していると考えられるため、最も安定な α 相が作製されてもよいはずである。ところが、実際は準安定な γ 相が生成された。 α 相でなくなぜ γ 相が生成されたか、この原因について次に考察する。

4.3 イオン注入による Al_2O_3 の結晶化

酸化物の常温(25℃)におけるエントロピーを比較すると、 $\alpha=50.92(\text{J/mol}\cdot\text{K})$ 、 $\gamma=52.3(\text{J/mol}\cdot\text{K})$ で最も安定な α 相と準安定な γ 相とのエントロピー差は非常に小さいことがわかる⁸⁰⁾。従って、イオン注入のような高エネルギーでは、 α 相の生成も期待できるはずである。ところが、実際には γ 相のみ生成された。

Kelly^{81)~84)}の金属へのイオン照射による結晶化-非晶質化の判別によると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されるとその後のイオン照射でアモルファス化する⁸¹⁾。ところが、最初に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されるとイオン照射してもその構造を維持するといわれている⁸¹⁾。また、室温での注入でなく、375℃以上の高温で0イオン注入すると、アモルファスから $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移することが知られている^{50), 82)}。

従って、イオン注入による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成機構は次のように推測される。

- 1) イオンビームによる熱スパイクで局所的な高温状態(非平衡状態)が実現する。
- 2) この局所的な高温状態は、 α 相の生成温度以上に達するため α 相とこれとエントロピー差が近い γ 相の両者の相が同時に種として形成される。
- 3) 形成された両者の種は、その後のイオンビーム照射により転移する。すなわち、

α 相はアモルファス化し、 γ 相はそのままの状態を維持する。

- 4) さらに注入量が増えると、アモルファス相の一部は γ 相に転移する。このようなプロセスを繰り返して、最終的にはアモルファス相と γ 相が混在した相が形成される。すなわち、イオン注入による γ - Al_2O_3 の形成は、自己イオンビーム励起結晶成長で結晶成長した γ 相と自己イオンビームで α 相がアモルファス化した相が混在した構造になっていると考えられる。

また、両者の結晶構造を比較すると、 α 相は六方晶であるのに対し、 γ 相は立方晶である。基材のアルミニウムも立方晶であるから、基材との結晶構造の整合性を考えると α 相より γ 相の方が形成しやすいとも考えられる。

次に、 AlN と Al_2O_3 の結晶化を比較してみよう。

結晶か非晶質（アモルファス）かの分かれ道は、無秩序の状態から安定な状態になるためにどの位の活性化エネルギーが必要になるかということと、最も安定な状態以外に準安定な状態が幾つあるかということが重要な因子となる⁸⁵⁾。

一般に、結晶になり易いものはその固体状態の構造が簡単で、最終的にはとり得る状態がただ1つしかなく、並び変えにあまり高い活性化エネルギーが必要でない場合に起こると考えられている。これに対し、結晶になりにくいものは無秩序の状態から規則正しい結晶状態になるためには並び変えに大きな活性化エネルギーを必要とするか、またはあまりエネルギーの違わない多くの準安定な状態が幾つも存在する場合とがある。

本章第1節でも述べたように、 Al_2O_3 は結晶化しにくい物質で、種々の結晶形態が存在する。このようなあまりエネルギーの違わない多くの準安定な状態が幾つも存在するため、統計熱力学による配置の可能性は多くなる。すなわち、

$$S = k \ln W \quad (k: \text{ボルツマン定数}, W: \text{配置の数})$$

で表されるエントロピーが大きい⁸⁵⁾。固体ではエントロピーが大きい状態ほどアモルファス状態に近いと考えられている。

従って、Nイオン注入による AlN の場合と比較して、 Al_2O_3 が結晶化しにくかったのは AlN と Al_2O_3 の結晶形態の差によると考えられる。すなわち、 AlN の結晶形態は唯一であるが、 Al_2O_3 には準安定な結晶形態が数多く存在する。

また、結合状態からみると、 AlN は共有結合性であるのに対し、 Al_2O_3 はイオン結合性であることも結晶化の違いに影響すると考えられる。

第5節 結 言

本章では第2章のNイオン注入と同様に、Al基板へ150keVの O_2^+ イオンを注入量が最大 4×10^{18} ions/cm² となる高濃度イオン注入を室温で行い、Al表層の組成分布、結晶構造、結合状態、赤外分光などを評価した。さらに、作製したAl₂O₃の形成過程、結晶化の機構などをNイオン注入の場合と比較しながら考察した。本章で得られた結果を以下に示す。

- (1) Al基板に 150keV の O_2^+ イオンを注入量が最大 4×10^{18} ions/cm² まで注入すると、 γ -Al₂O₃微結晶が layer として室温で作製することができる。
- (2) 作製したAl₂O₃は、不純物による汚染もなく極めて純度の高いAl₂O₃であることがAESによる組成分析結果から確認できた。
- (3) AESによる組成分布によると、0の注入量が母材のAlに対しAl₂O₃の組成比以下の場合 (1×10^{18} ions/cm²) ではガウス分布を形成するが、 2×10^{18} ions/cm² では埋め込みAl₂O₃層が、さらに 4×10^{18} ions/cm²の注入量ではAl₂O₃は埋め込み層から layer へと成長する。すなわち、過剰の0は濃化せずに、Al表面へ移動しAl₂O₃層の厚みを増加させる。
- (4) AESスペクトルの状態分析、およびXPSによる結合エネルギーの分析結果から、Al-O の結合状態はAl₂O₃酸化物であることが確認された。
- (5) X線回折による構造解析の結果、 2×10^{18} ions/cm² の注入量では (4 0 0) にわずかに配向した γ -Al₂O₃の回折ピークが検出された。
- (6) Al₂O₃注入層をAl基板より分離・抽出し、これを電子線回折した結果、単結晶のAl₂O₃ではなく、配向性をもった γ -Al₂O₃微結晶であることがわかった。
- (7) Al₂O₃注入層の TEM 像はデンドライド状の模様を示し、デンドライドは 3nm 前後の微粒子の集合体によって形成されていた。このとき、多量の0注入に伴う未反応の残存 O_2 によるバブルの生成は認められなかった。
- (8) Al₂O₃注入層の赤外吸収スペクトルは、 γ -Al₂O₃粉末の標準試料スペクトルとほぼ一致し、他の分析結果とも対応した結果を示すことがわかった。
- (9) 注入面の表面状態の変化を表面粗さ計で評価した結果、注入層の表面は注入量と共に荒れていく。また注入面は体積膨張しており、これが内部応力発生の原因になることが確認された。

以上の結果、Al基板へ高濃度のOイオンを注入すると、 γ - Al_2O_3 微結晶が作製できることが明かとなった。この場合の Al_2O_3 の形成過程、結晶成長の機構などはNイオン注入の場合に我々が提唱した『自己イオンビーム励起結晶成長』のモデルで説明できると考えられる。

本研究で γ - Al_2O_3 が形成されたのは、 α 相はイオン照射で γ 相に転移するが、 γ 相はイオン照射に対して安定であることによると考えられる。

また、Nイオン注入によるAlNの場合と比較して、 Al_2O_3 が結晶化しにくかったのはAlNと Al_2O_3 の結晶形態の差によると考えられる。すなわち、AlNの結晶形態は唯一であるが、 Al_2O_3 には準安定な結晶形態が数多く存在することによると推測される。

本研究で得られた知見、および本研究結果の意義を以下に示す。

(1) 結晶成長の立場から

一般に、イオン注入で利用するようなエネルギーを持つ粒子を固体に照射すると、欠陥の導入、照射損傷により結晶性が破壊されると思い込まれてきた。しかしながら、金属材料へのイオン注入では第2章のAlへのNイオン注入ですでに明らかにしたように、アモルファスでなく結晶成長がみられた。

Al基板へのOイオン注入により、Al基板表層に不純物のない高品質な γ - Al_2O_3 微結晶を室温で作製することができる。このことは、結晶質 Al_2O_3 の作製が低温でも可能になり、Al基板への新しい用途拡大が期待される。また、この Al_2O_3 の結晶成長はAl基板内部から起こるため、薄膜成長のときのような周囲からの不純物による汚染がないため、品質のよい Al_2O_3 が提供できるメリットがある。

(2) イオン注入による新物質合成の立場から

Alへの高濃度O注入において、過剰のOはそれ以上には濃化せず AlO_x ($x > 1.5$) となるような新物質、高酸化物は創製されない。すなわち、イオン注入のような非平衡プロセスであっても、 Al_2O_3 のように生成自由エネルギー、または生成熱が大きな負の値を示す系では、熱力学に基づいた平衡状態で起こる化学反応に従い、化学量論比が $\text{O}/\text{Al} = 1.5$ の酸化物を形成する。余剰のOは Al_2O_3 層の厚さを増加させるように、Al表面側に移動する。

第3章の参考文献

- 1) ファインセラミックス事典編集委員会編：『ファインセラミックス事典』，技報堂(1987)。
- 2) 堂山昌男，高井 治 編著：『表面改質データハンドブック』，サイエンスフォーラム(1991)。
- 3) B. Swaroop, D.E. Meyer and G.W. White: "ION-PLATED ALUMINUM OXIDE COATINGS FOR PROTECTION AGAINST CORROSION", J. Vac. Sci. Technol., 13 (1976) 680.
- 4) 呉 徹，杉本克久，"ATI系低圧CVDによる Al_2O_3 薄膜の形成とその耐食性の評価"，日本金属学会誌，56 (1992) 184.
- 5) H.D. van Corbach, V.A.C. Haanappel, T. Fransen and P.J. Gellings, " Al_2O_3 COATINGS AGAINST HIGH TEMPERATURE CORROSION DEPOSITED BY METAL-ORGANIC LOW PRESSURE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION", Thin Solid Films, 239 (1994) 31.
- 6) 土井 陽，土井良彦："気相被覆による工具材料の革命"，日本金属学会会報，22 (1983) 8.
- 7) H.E. Hinterman; Proc. 4th Int. Conf. on Chemical Vapour Deposition. Electrochemical Society, INC (1973) 352.
- 8) J.A. Aboaf: "DEPOSITION AND PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE OBTAINED BY PYROLYTIC DECOMPOSITION OF AN ALUMINUM ALKOXIDE", J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 948.
- 9) H. Schachner, R. Funk and H. Tannenberger, in J.M. Blocher, Jr., H.E. Hintermann, and L.H. Hall (eds.), Proc. 5th Int. Conf. on Chemical Vapour Deposition, Slough, 1975, Electrochemical Society, Princeton, NJ, (1975) p.485.
- 10) M.E. Koniger, G. Reithmeier, and M. Simon: "ION BEAM SPUTTER DEPOSITION OF THIN INSULATING LAYERS FOR APPLICATIONS IN HIGHLY LOADED COATINGS", Thin Solid Films, 109 (1983) 19.
- 11) J. Saraie, J. Kwon and Y. Yodogawa: "CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF Al_2O_3 THIN FILMS UNDER REDUCED PRESSURES", J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 890.
- 12) K.G. Kreider and S. Semancik: "THERMAL AND SPUTTERED ALUMINUM OXIDE COATINGS FOR HIGH TEMPERATURE ELECTRICAL INSULATION", J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 2582.
- 13) T.A. Mantyla, P.J.M. Vuoristo, A.K. Telama and P.O. Kettunen: "ELECTRICAL INSULATING PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF R.F.-SPUTTERED ALUMINA COATINGS", Thin Solid Films, 126 (1985) 43.
- 14) W.T. Pawlewicz, D.D. Hays and P.M. Martin: "HIGH BAND GAP OXIDE OPTICAL COATINGS FOR 0.25 AND 1.06 μm FUSION LASERS", Thin Solid Films, 73 (1980) 169.
- 15) G. Este and W.D. Westwood: "REACTIVE DEPOSITION OF LOW LOSS Al_2O_3 OPTICAL WAVEGUIDES BY MODIFIED DC PLANAR MAGNETRON SPUTTERING", J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1238.
- 16) L.N. Binh, R.P. Netterfield and P.J. Martin: "LOW-LOSS WAVEGUIDING IN ION-ASSISTED DEPOSITED THIN FILMS", Appl. Surf. Sci., 22-23 (1985) 656.
- 17) M.K. Smit, G.A. Acket and C.J. van der Laan: " Al_2O_3 FILMS FOR INTEGRATED OPTICS", Thin Solid Films, 138 (1986) 171.
- 18) S.M. Arnold and B.E. Cole: "ION BEAM SPUTTER DEPOSITION OF LOW LOSS Al_2O_3 FILMS FOR INTEGRATED OPTICS", Thin Solid Films, 165 (1988) 1.
- 19) 佐藤太一："水酸化アルミニウムとアルミナについて"，鉱物学会誌，19 (1989) 21.
- 20) 山口悟郎："アルミナとアルミナ水和物の構造"，化学と工業，17 (1964) 1326.
- 21) Robert. S. Alwitt, 工藤忠人 訳："結晶性アルミニウム陽極酸化皮膜"，金属表面技術，32 (1981) 226.
- 22) R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller and C. Bernard: "Thermodynamic and Experimental Analysis of Chemical Vapor Deposition of Alumina from $AlCl_3$ - H_2 - CO_2 Gas Phase Mixtures", J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1367.
- 23) B. Lux, C. Colombier, H. Altena and K. Stjernberg: "PREPARATION OF ALUMINA COATINGS BY CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION", Thin Solid Films, 138 (1986) 49.
- 24) A. Waxman and K.H. Zaininger: " Al_2O_3 -SILICON INSULATED GATE FIELD EFFECT TRANSISTORS", Appl. Phys Lett., 12 (1968) 109.
- 25) Y. Ctherine and A. Talebian, J. Electron. Mat., 17 (1970) 127.
- 26) H. Katto and Y. Koga, "PREPARATION AND PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE FILMS OBTAINED BY GLOW DISCHARGE TECHNIQUE", J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1619.
- 27) K.P. Pande, V.K.R. Nair and D. Gutichez, "PLASMA ENHANCED METAL-ORGANIC CHEMICAL VAPOR

- DEPOSITION OF ALUMINUM OXIDE DIELECTRIC FILM FOR DEVICE APPLICATIONS", J. Appl. Phys., 54 (1983) 5436.
- 28) L.G.Meiners, Thin Solid Films, 113 (1984) 85.
 - 29) C.J.Kang, J.S.Chun and W.J.Lee: "PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE FILMS PREPARED BY PLASMA-ENHANCED METAL-ORGANIC CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION", Thin Solid Films, 189 (1990) 161.
 - 30) Y.C.Kim, H.H.Park, J.S.Chun and W.J.Lee: "COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL ANALYSIS OF ALUMINUM OXIDE FILMS PREPARED BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION", Thin Solid Films, 237 (1994) 57.
 - 31) R.Solanki, W.H.Ritchie and G.J.Collins: "PHOTODEPOSITION OF ALUMINUM OXIDE AND ALUMINUM THIN FILMS", Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 454.
 - 32) M.Minakata and Y.Furukawa: "ArF EXCIMER LASER INDUCED CVD OF ALUMINUM OXIDE FILMS", J. Electron Mater., 15 (1986) 159.
 - 33) J.Saraie and S.Ngan: "PHOTO-CVD OF Al_2O_3 THIN FILMS", Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1877.
 - 34) D.Hoffman and D.Libowitz, J. Vac. Sci. Technol., 8 (1971) 107.
 - 35) P.C.Munro and H.W.Thompson, Jr: "ELECTRON-BEAM EVAPORATED Al_2O_3 ON Si", J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 127.
 - 36) A.K.Dua, V.C.George and R.P.Agarwala: "CHARACTERIZATION AND MICROHARDNESS MEASUREMENT OF ELECTRON-BEAM-EVAPORATED ALUMINA COATINGS", Thin Solid Films, 165 (1988) 163.
 - 37) E.Ferrieu and B.Pruniaux: "PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF REACTIVELY EVAPORATED ALUMINUM OXIDE FILMS ON SILICON", J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1008.
 - 38) R.F.Bunshah and R.J.Schramm: "ALUMINA DEPOSITION BY ACTIVATED REACTIVE EVAPORATION", Thin Solid Films, 40 (1977) 211.
 - 39) 桑野三郎, 杉山匡宏, 渋谷佳男, 大竹輝徳, 沖 猛雄: "活性化反応性蒸着法によるアルミニウム酸化物皮膜の形成", 金属表面技術, 36 (1985) 485.
 - 40) R.S.Nowicki: "Properties of rf-sputtered Al_2O_3 films deposited by planar magnetron", J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977) 127.
 - 41) J.A.Thornton and J.Chin, "Structure and Heat Treatment Characteristics of Sputter-Deposited Alumina", Ceram. Bull., 56 (1977) 504.
 - 42) T.Roth, K.H.Kloos and E.Broszeit: "STRUCTURE, INTERNAL STRESSES, ADHESION AND WEAR RESISTANCE OF SPUTTERED ALUMINA COATINGS", Thin Solid Films, 153 (1987) 123.
 - 43) H.Randhawa: "HIGH-RATE DEPOSITION OF Al_2O_3 FILMS USING MODIFIED CATHODIC ARC PLASMA DEPOSITION PROCESSES", J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 2346.
 - 44) P.J.Martin: "ION-BASED METHODS FOR OPTICAL THIN FILM DEPOSITION", J. Mat. Sci., 21 (1986) 1.
 - 45) G.Emiliani and S.Scaglione: "PROPERTIES OF SILICON AND ALUMINUM OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY DUAL ION BEAM SPUTTERING", J.Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 1824.
 - 46) J.K.G.Panitz, C.R.Hills and D.R.Tallant: "Microstructural variations in aluminum oxides coatings deposited using a dual beam ion system", J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 1313.
 - 47) R.S.Bhattacharya, A.K.Rai and A.W.McCormick: "Ion-beam-assisted deposition of Al_2O_3 thin films", Surf. Coat. Technol., 46 (1991) 155.
 - 48) W.Kubler: "PROPERTIES OF Al_2O_3 THIN FILMS PREPARED BY ION-ASSISTED EVAPORATION", Thin Solid Films, 199 (1991) 247.
 - 49) A.Caballero, D.Lainen, A.Fernandez and A.R.Gonzalez-Elise: "PREPARATION OF Al_2O_3 THIN FILMS BY ION-BEAM-INDUCED CVD: STRUCTURAL EFFECTS OF THE BOMBARDMENT WITH ACCELERATED IONS", Surf. Coat. Technol., 80 (1996) 23.
 - 50) R.G. Frieser: "Phase Change in Thin Reactively Sputtered Alumina Films", J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 357.
 - 51) A.L.Dragoo and J.J.Diamond, "Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300° to 1200 °C", J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967) 568.
 - 52) K. Iida and T. Tsujide: "PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE FILM DEPOSITED BY $AlCl_3$ - CO_2 - H_2 SYSTEM", Jpn. J. Appl. Phys., 11 (1972) 840.
 - 53) A.A.Galuska, J.C.Uht, P.M.Adams and J.M.Coggi: "Ion mixing of Al_2O_3 and Al films on SiO_2 ", J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 185.

- 54) 松村直巳, 林 常昭: "Al₂O₃薄膜におけるイオン照射誘起変態", 日本金属学会誌, 56(1992)1.
- 55) R.G. Musket, D.W. Brown and H.C. Hayden: "FORMATION OF SUBSURFACE Al₂O₃ LAYERS IN ALUMINUM BY OXYGEN ION IMPLANTATION", Nucl. Instr. and Meth., B7/8 (1985) 31.
- 56) V.A. Fomichev, Sov. Phys. - Solid State, 8 (1967) 2312.
- 57) A. Barrie: "X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA OF ALUMINIUM AND OXIDISED ALUMINIUM", Chem. Phys. Lett., 19 (1973) 109.
- 58) J.A. Kovacich and D. Lichtman: "A QUALITATIVE AND QUANTITATIVE STUDY OF THE OXIDES OF ALUMINUM AND SILICON USING AES AND XPS", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 35 (1985) 7.
- 59) C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky H.A. Six, W.T. Jansen and J.A. Taylor: "AUGER AND PHOTOELECTRON LINE ENERGY RELATIONSHIPS IN ALUMINUM-OXYGEN AND SILICON-OXYGEN COMPOUNDS", J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 933.
- 60) P.D. Prabhawalkar, P.M. Raole, D.C. Kothari, P.S. Pawar and S.V. Gogawale: "STUDY OF GRADUAL CONVERSION OF Al TO INSULATOR BY OXYGEN IMPLANTATION", Radiat. Effects, 99 (1986) 143.
- 61) JCPDS File No. 10-0425.
- 62) G.A. Dorsey, Jr.: "THE CHARACTERIZATION OF ANODIC ALUMINAS", J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 169.
- 63) M.I. Baraton and P. Quintard: "INFRARED EVIDENCE OF ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$) IN Al₂O₃", J. Mol. Structure, 79 (1982) 337.
- 64) M. Balarin, G. Otto, I. Storbeck, M. Schenk and H. Wagner: "ISOLATING SURFACE LAYERS ON METALLIC CONDUCTORS PRODUCED BY ION BOMBARDMENT", Thin Solid Films, 4 (1969) 255.
- 65) 金原: 『スパッタリング現象』, 東京大学出版会(1991).
- 66) 渋谷陽二, 北川 浩, 中谷彰宏: "イオン照射層に生じる固有応力の評価", 日本機械学会論文集, A59, 564, (1993) 1971.
- 67) E.P. Bernisse: "SENSITIVE TECHNIQUE FOR STUDYING ION-IMPLANTATION DAMAGE", Appl. Phys. Lett., 18 (1971) 581.
- 68) E.P. Bernisse: "SIMULTANEOUS THIN-FILM STRESS AND MASS-CHANGE MEASUREMENTS USING QUARTZ RESONATORS", J. Appl. Phys., 43 (1972) 1330.
- 69) N.E.W. Hartley: "SURFACE STRESSES IN ION-IMPLANTED STEEL", J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975) 485.
- 70) S.B. Luyckx, L.M. Lekala and T.E. Derry: "ON THE CALCULATION OF STRESSES INDUCED BY ION IMPLANTATION", Nucl. Instr. and Meth., B46 (1990) 36.
- 71) R. Hutchings: "THE SUBSURFACE MICROSTRUCTURE OF NITROGEN-IMPLANTED METALS", Mat. Sci. Eng., 69 (1985) 129.
- 72) K. Houmuth, B. Rauschenbach, A. Kolitsch and E. Richter: "FORMATION OF COMPOUNDS BY METALLOID ION IMPLANTATION IN IRON", Nucl. Instr. and Meth., 209/210 (1983) 249.
- 73) G. Oya, M. Yoshida and Y. Sawada: "GROWTH α -Al₂O₃ FILMS BY MOLECULAR BEAM EPITAXY", Appl. Phys Lett., 51 (1987) 1143.
- 74) M. Ishida, I. Katakabe, T. Nakamura and N. Ohtake: "EPITAXIAL Al₂O₃ FILMS ON Si BY LOW-PRESSURE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION", Appl. Phys Lett., 52 (1988) 1326.
- 75) K. Sawada, M. Ishida, T. Nakamura and N. Ohtake: "METALORGANIC MOLECULAR BEAM EPITAXY OF γ -Al₂O₃ FILMS ON Si AT LOW GROWTH TEMPERATURE", Appl. Phys Lett., 52 (1988) 1672.
- 76) H. Iizuka, K. Yokoo and S. Ono: "GROWTH OF SINGLE CRYSTALLINE γ -Al₂O₃ LAYERS ON SILICON BY METALORGANIC MOLECULAR BEAM EPITAXY", Appl. Phys Lett., 61 (1992) 2978.
- 77) H.J. Van Beek and E.J. Mittemeijer: "AMORPHOUS AND CRYSTALLINE OXIDES ON ALUMINIUM", Thin Solid Films, 122 (1984) 131.
- 78) B. Ealet, M.H. Elyakhloufi, E. Gillet and M. Ricci: "ELECTRONIC AND CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE OF γ -Al₂O₃ THIN FILMS", Thin Solid Films, 250 (1994) 92.
- 79) Z. Katz-Tsameret and A. Raveh: "CHARACTERIZATION OF ALUMINUM BASED OXIDE LAYERS FORMED BY MICROWAVE PLASMAS", J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 1121.
- 80) 電気化学協会編: 『電気化学便覧』, (1986) 17.
- 81) H.M. Naguib and R. Kelly: "CRITERIA FOR BOMBARDMENT-INDUCED STRUCTURAL CHANGES IN NON-METALLIC SOLIDS", Rad. Effects, 25 (1975) 1.
- 82) R. Kelly: "PHASE CHANGES IN INSULATORS PRODUCED BY PARTICLE BOMBARDMENT", Nucl. Instr. and Meth., 182/183(1981) 351.

- 83) R. Kelly: "Factors determining the compound phases formed by oxygen or nitrogen implantation in metals", J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 778.
- 84) R. Kelly: "THE NATURE OF THE PHASES FORMED WHEN METALS ARE IMPLANTED WITH OXYGEN OR NITROGEN", Rad. Effects, 64 (1982) 205.
- 85) 馬場宣良: "非晶質酸化物薄膜の析出とその応用", 表面技術, 40 (1989) 381.

第4章 NあるいはOイオン注入したAl表層の巨視的性質

第2章、第3章では、NおよびOイオンを多量注入したAl表層のミクロ構造などの微視的性質を評価し、Al窒化物およびAl酸化物の形成過程を検討した。本章では、これらの結果を基に、工学的応用上重要と思われる注入後のAl表層の機械的特性、電気的特性などの巨視的性質を評価した結果について述べる。

第1節 NあるいはOイオン注入したAl表層の機械的特性

1.1 緒言

イオンビームを材料（特に金属材料）に照射すると、高エネルギー粒子とターゲット材料の原子の衝突により照射損傷が形成され、摩擦・摩耗、硬度、疲労などの材料の機械的性質に影響する。これらの機械的性質の向上をもたらす原因について検討され、イオンや欠陥の分布、非晶質の形成、再結晶化、あるいは、析出・化合物形成などが考えられている。

イオン注入を金属材料などの表面改質技術として位置づけ、最初に顕著な効果を示したのは Harwell研究所のHartleyら^{1)・2)}であった。彼らは N^+ 注入した鋼表面の処理層の厚さが窒化などの熱拡散処理層に比べ1桁程小さいにもかかわらず、 N^+ 注入によって鋼の耐摩耗性が改善されることを明かにした。以来、イオン注入による表面改質技術の研究は、イオン注入材の摩擦・摩耗を中心に炭素鋼、ステンレス鋼などのFe基材料を主な対象として注目されてきた。その間、基本的な摩擦・摩耗特性に関するイオン注入効果が検討された結果、イオン注入表面は各種の摩擦形態において低摩擦、高耐摩耗性を示すことが明かにされてきた^{3)・4)}。実用化への展開は、特に米国において活発に進められており、イオン注入表面は軸受けや人工関節などの機構部品に適用されている^{5)・6)}。Fe基材料以外の材料については、Ti^{7)・8)}、Cu⁹⁾、Alの各合金、セラミックス¹⁰⁾、ポリマー¹¹⁾ などへ展開されている。

すでに第1章で述べたように、アルミは鉄鋼材料に比べ、軽量性、リサイクル性、加工性、熱伝導性、耐食性等に優れていることから、産業界に広く使われているが、

アルミ合金の最大の難点は、耐摩耗性が鉄鋼材料に比較して著しく劣っていることである。このため、アルミ合金を用いたくとも、摩擦や摩耗を受ける部位にはアルミ合金を適用できずに、鉄鋼材料が用いられる場合が多い。従って、イオン注入によってアルミの表面硬度の向上、摩擦・摩耗などの機械的特性の改善が達成できれば、実用性という観点からその用途が広がり、最も期待される分野である。

そこで、本研究ではイオン注入で改質したAl材表面の機械的性質のなかで特に硬度の評価結果について述べる。硬度は、材料の降伏応力の指標として明確に定義できる重要な機械特性であり、金属の凝着摩耗においては真実接触面積を決定する要因となる。そのため、材料の耐摩耗性を議論する際には硬度は頻繁に評価される。しかしながら、硬度に影響する因子は多く、しかもそれぞれの因子が相互に作用するため硬度変化の要因解析は容易ではない。

第1章の3.1節で述べたように、イオン注入によりAl表面が硬化された例が報告されているが、この場合の改質層の硬度測定は一般に未注入試料に対する相対硬度で表される。これは、改質層の厚さが極めて浅く、通常のビッカースやヌープ硬度計の低荷重圧子を用いても、圧子のくぼみ深さと同程度か圧子が改質層を突き抜けてしまうことに依る。

薄膜や表面コーティング層の機械的評価手段として、従来からマイクロビッカース硬さやヌープ硬さなど押し込み硬度による測定が広く行われてきた^{12)・13)}。このような硬度測定法を用いても、イオン注入に伴う硬度の有意な変化を測定することは、バルク材料の硬度が高い場合には可能となる。

しかし、この試験方法ではイオン注入のように処理層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以下に対して硬度測定は困難なものとなる。すなわち、押し込み荷重が大きいと圧子は注入層を貫通して基板に達してしまうか、貫通しないまでも基板の影響を大きく受けるようになることから、正確な硬度を求めることはできない。

そこで、従来のくぼみの対角線長さを測定する方法に代わって、イオン注入層のような処理層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以下の処理層を基板の影響がなく測定する方法が検討されるようになった。これは、Pethicaら^{14)・15)}、Wierenga, Sataら¹⁶⁾によって開発された原理を基に、極低荷重圧子による微小押し込み深さを直接測定することにより、イオン注入表面の絶対的な硬度を評価する方法である。従来のビッカース硬さが、荷重を負荷してくぼみを作り、除荷した後のくぼみの対角線長さからその表面積を算出し硬さを求める方式であるのに対して、この方法では圧子が侵入した深さを測定する方式が採用されている。原理的には、電磁力を応用した低荷重負荷方式と圧子の試料への侵入深さ（以後押し込み深さと記述）を差動トランスにより連続的に測定する方法である。現在では、超微小硬度計、またはダイナミック硬さ試験機

として実用化され、国内外で市販されている^{17, 18)}。この装置を用いることにより、イオン注入層のような極めて薄い表面処理層を基板の影響がなく測定することが可能となったため、イオン注入後の材料表面の評価に利用され始めている^{19) 20)}。

本研究では、第2章および第3章で述べたNおよびOイオン注入したAl表層の機械的特性の一つとして、硬度を評価することを目的とした。そのために、従来の測定方法に代わり、圧子による微小押し込み深さを測定するダイナミック硬さ試験法を採用し、1 μm 以下のイオン注入による硬化層を評価した。これを基に、イオン注入によるAl表層の硬化機構についても検討した。

1.2 実 験

1.2.1 試料の作成

イオン注入に用いた試料は、日本軽金属㈱製の純度99.99% (4N) の圧延した厚さ1mmの純Al多結晶板である。注入前の前処理として、アセトン及びトリクロロエチレン中での超音波洗浄を行った。試料の大きさは約 1 x 1 cm^2 とした。

イオン注入は、理化学研究所のイオン注入装置 RIKEN 200kV Low Current Implanter (図2.1) を用いた。窒素イオン、及び酸素イオンの注入は第2章および第3章で述べた条件と同様で、以下の通りである。

1) 窒素イオン注入

イオン種	: N_2^+
加速エネルギー	: 50~150 keV
注入量	: $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
イオンビーム電流密度	: 0.6~4 $\mu\text{A/cm}^2$
基板温度	: 室温
注入室の真空度	: $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$

2) 酸素イオン注入

イオン種	: O_2^+
加速エネルギー	: 150 keV
注入量	: $1 \times 10^{18} \sim 4 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
イオンビーム電流密度	: 3.0 $\mu\text{A/cm}^2$

基板温度 : 室温
 注入室の真空度 : $\sim 10^{-4}$ Pa

1.2.2 微小硬度の測定方法

本研究の微小硬度の測定には、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 DUH-50 型を用いた。その装置の概要を図4.1(a)に示す。試験は振動防止のため所定の待機時間 (PRE TIME) を経てから、圧子に一定負荷速度 (LOADING SPEED) で徐々に荷重を加え、設定した押し込み荷重 P (MAX LOAD) に達した後、一定時間保持 (AFTER TIME) する。その後、同一の負荷速度で除荷し、最終的に圧子を試験片から離し、試験は終了する。TOUCH SPEED (表面検出速度) は、ダイヤモンド圧子が待機位置より測定基板の表面を検出するまでに要するおよそ $20\mu\text{m}$ 程度の距離を操作するスピードで、TOUCH SPEED を速くすると、表面検出精度が悪くなり、測定時に誤差を生ずる。押し込み荷重の負荷・除荷の過程で負荷速度は一定であり、任意の荷重でくぼみの変位が検出できる点がマイクロビッカース硬度計等と異なる点である。本実験の測定条件は表4.1 に示す通りである。

表4.1 ダイナミック超微小硬度計 による測定条件

F. S. DEPTH	1 μm
MAX LOAD	2 gf
LOADING SPEED	5 (約 0.048gf/sec)
TOUCH SPEED	30 (約 0.0082 gf/sec)
AFTER TIME	15 sec
PRE TIME	5 sec

ダイナミック硬さ H は、図4.1(b)に示すように、試験荷重 P(gf) に対する稜面角度 115° のダイヤモンド三角すい圧子 (図4.1(c)) の試料への押し込み深さ D (μm) を測定し、硬さを算出する方式であって次式で定義する^{17), 18)}。

$$H = \alpha P/D^2$$

ここで、 α は圧子形状による定数で、本実験で使用した対稜角 115° の正三角すい圧子の時 α は 37.838 で与えられる。

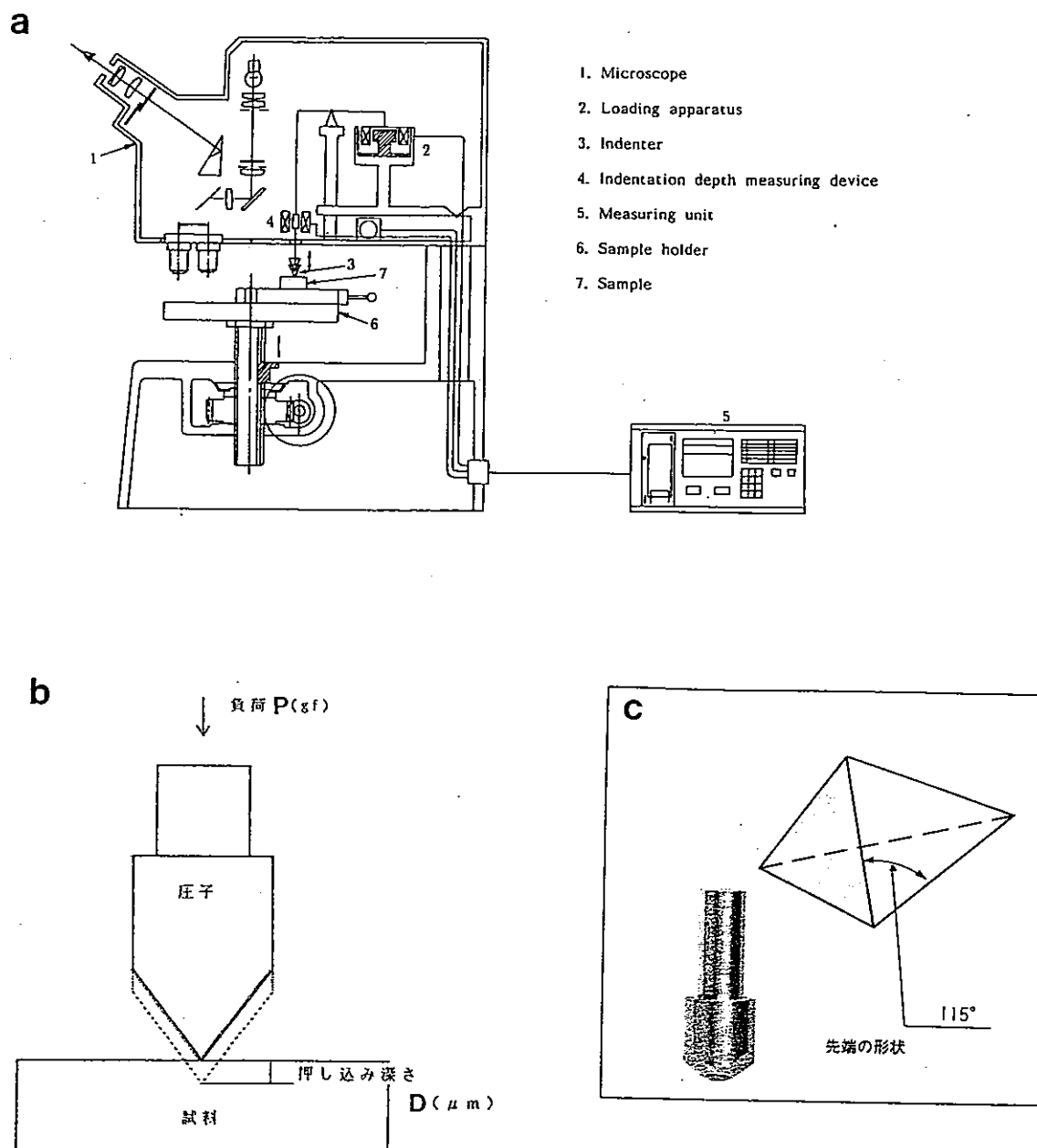


図4.1 超微小硬さ試験の概要

(a) 装置の概要

(b) ダイナミック超微小硬さ試験方法

(c) 圧子の形状

1.3 結 果

図4.2 は、(a)未注入の純度4NのAl板、および(b)100keVの N_2^+ を 2×10^{18} ions/cm² 注入したAl表層について、荷重に対する押し込み深さを超微小硬度計で測定した結果を示す。縦軸は圧子に加わる荷重（押し込み荷重）で、この場合2gfとした。横軸はくぼみの深さ（押し込み深さ）で、原点が試験片の表面位置になる。未注入のAl板に比べ、N注入したAl表層の押し込み深さは半分以下と浅くなっているのがわかる。また、この注入層の押し込み深さの分布を見ると、0.2 μ m付近で曲線が変化しているのが見られる。すなわち、0.2 μ m付近までの勾配は急で、その後の勾配は未注入のAl板とほぼ同じになっている。100keVのNイオンの飛程は高々0.2 μ m程度であるから、この0.2 μ m付近までの急勾配は、N注入による硬化層と考えれば図4.2(b)の押し込み深さ分布曲線がよく説明できる。従って、荷重に対する押し込み深さを測定することにより、N注入によるAl表層硬化が確認された。

図4.3 は、 N_2^+ を注入したAl表層の微小硬度および押し込み深さのN注入量依存性を示す。(a)は未注入の4N Alを基準とした硬度の増加率、(b)は荷重2gfに対する三角圧子の押し込み深さを示したものである。これをみると、硬度および押し込み深さのN注入量依存性が顕著に現れていることがわかる。すなわち、注入量が 1×10^{17} ions/cm² と比較的low濃度の注入では、硬度はAl母材とほとんど変わらないが、5倍の注入量で約70%、 1×10^{18} ions/cm² の高濃度注入では、約600%の硬度の増加がみられる。これに対し、押し込み深さは硬度の増加とは逆の関係で、注入量の増加とともに押し込み深さは減少し、Alの表面は硬化されていくことがわかる。

図4.4 は、図4.2 と同様に150keVの O_2^+ を注入したAl表層を超微小硬度計で測定した結果を示す。未注入の4N Al板(a)と比較して、 O_2^+ の注入量と共に押し込み深さが減少していく様子がわかる。しかし、N注入の場合に見られた押し込み深さ分布曲線の勾配の変化は確認できなかった。

図4.5 は、図4.4 の押し込み深さの測定結果から求めた0注入量に対する硬度の増加率を示す。図4.3 と同様に、(a)は未注入の4N Alを基準とした硬度の増加率、(b)は荷重 2gf に対する三角圧子の押し込み深さを示す。N注入の場合と比較すると、注入量の増加に対する押し込み深さの変化は小さく、また硬度の増加率も少ないことがわかる。 2×10^{18} ions/cm² の O_2^+ 、すなわち0の注入量で 4×10^{18} ions/cm² の場合でも、硬度の増加率は約120%程度である。

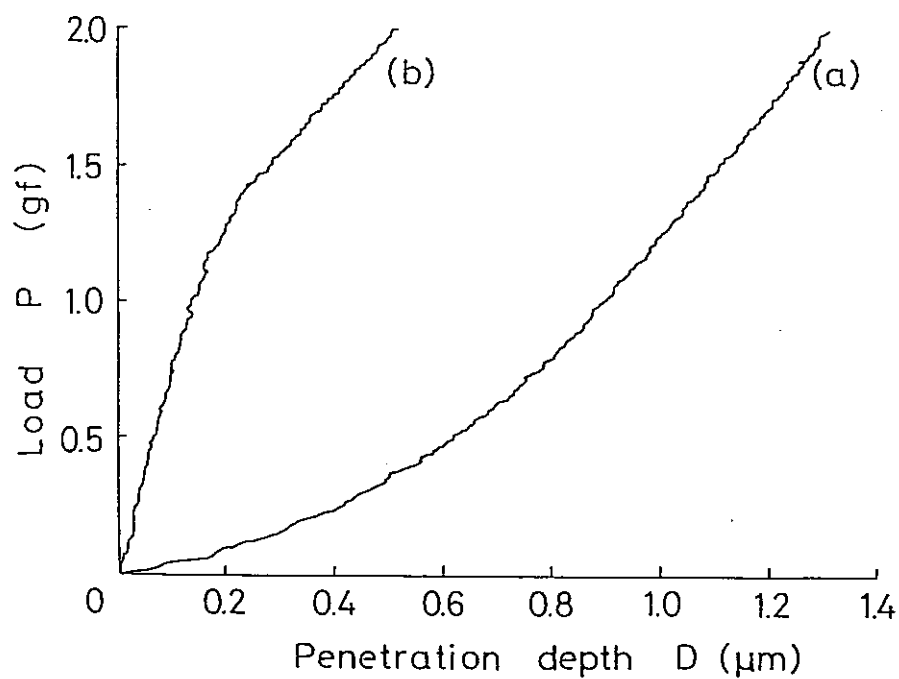


図4.2 ダイナミック超微小硬さ試験法によるNイオン注入したAl表層の荷重-押し込み深さの関係

(a) 未注入の純Al板

(b) 100keVの N_2^+ を $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$ 注入した純Al板

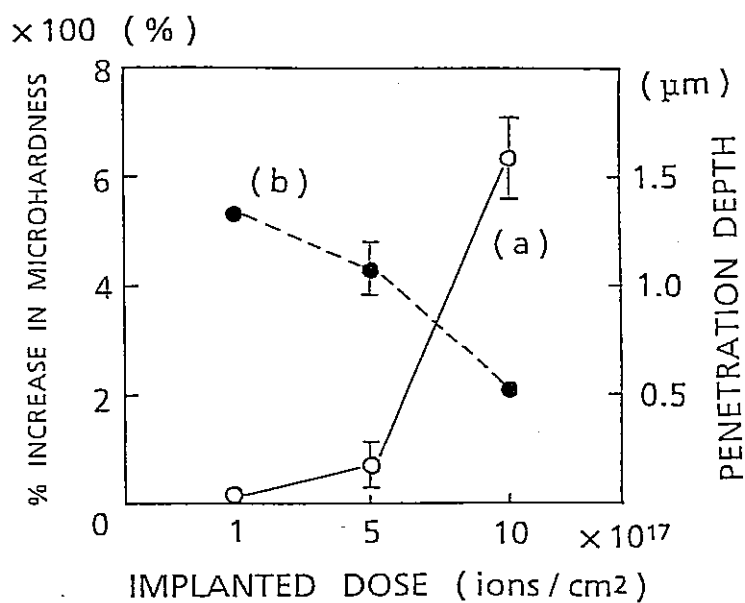


図4.3 Nイオン注入したAl表層の硬度のN注入量依存性

(a) 硬度の増加率

(b) 荷重に対する押し込み深さの変化

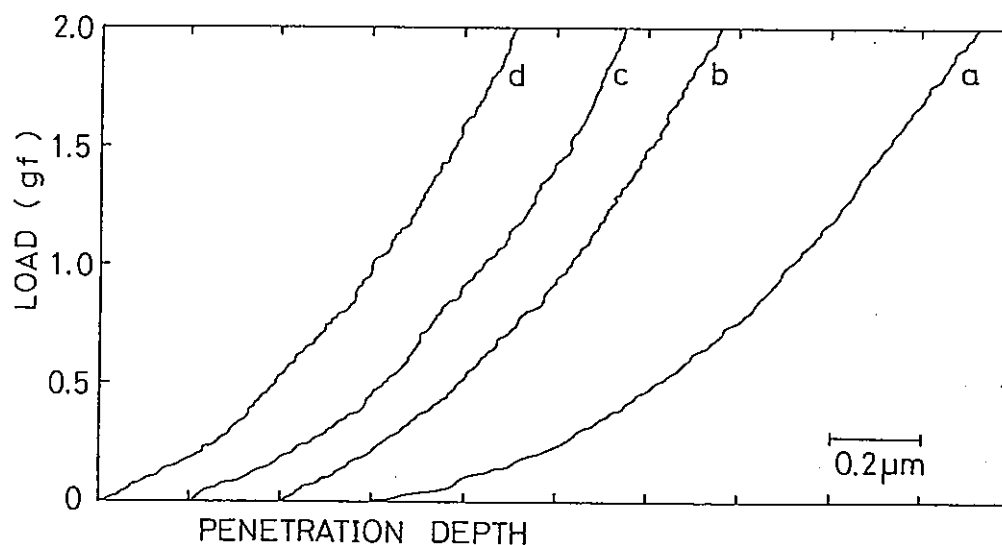


図4.4 ダイナミック超微小硬さ試験法によるOイオン注入したAl表層の荷重-押し込み深さの関係

- (a) 未注入の純Al板
- (b) $1 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
- (c) $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$
- (d) $4 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$

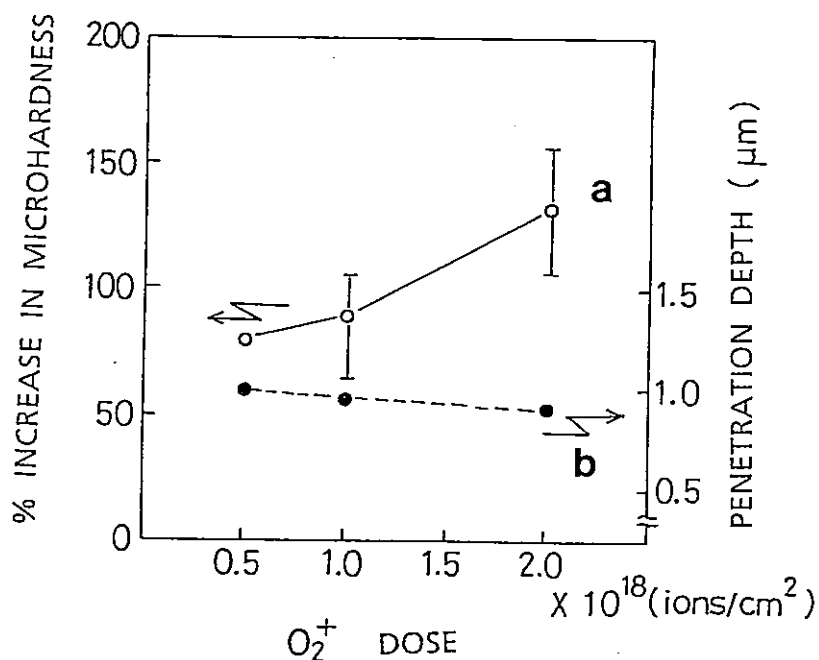


図4.5 Oイオン注入したAl表層の硬度のO注入量依存性

- (a) 硬度の増加率
- (b) 荷重に対する押し込み深さの変化

1.4 考 察： 表面硬化機構

以上の結果から、NあるいはOイオンを注入したAl表層を荷重—押し込み深さの関係で評価すると、注入量が増加するに従ってAl表層の硬度は増加することが明らかとなった。次にその機構について考察する。

一般に、イオン注入による機械的性質の向上をもたらす原因としては、以下の要因が考えられる。

- (1) 高エネルギーイオン照射によって生じた格子欠陥、例えば空孔および空孔が凝縮した転位環などの2次欠陥などによる歪硬化。
- (2) 注入元素とターゲット原子との反応によって生成した化合物による硬化、低凝着化、および析出物が生成する場合には析出硬化、分散強化。
- (3) 圧縮応力の導入および注入されたイオンあるいはこれらの凝集物がAlの結晶格子に及ぼす歪によるもの。
- (4) 表面硬度の測定値に影響を及ぼすようなイオンあるいは格子欠陥の分布状態の効果。

これらの効果は、材料の機械的特性に相互に影響を及ぼすと考えられる。また、特に窒化による表面硬化の基本的機構として、(1)微細な窒化物の生成、(2)窒素の固溶に伴う格子歪の発生があげられる。前者は窒素の添加により硬い窒化物が形成されること、また後者の窒化硬化機構は置換原子—侵入型GPゾーン (Guinier-Preston zone) の形成で生じる内部歪による硬化である。

Nイオン注入による表面硬化機構に関しては、すでにいくつか検討されている。北田ら²¹⁾によると、イオン注入によるAl表面硬度の上昇は、格子欠陥の増大や注入イオンによる歪の増加であると説明している。また、Pethicaら¹⁴⁾は微小硬度計を用いた注入表面の硬度の深さ方向分布と注入元素の深さ方向濃度分布との比較から、イオン注入による表面硬化機構を点欠陥や窒化物形成で説明している。

本研究では、第2章で高濃度のNイオンを注入するとAl基材表層に結晶質のAlN層を生成することを示した。この場合、図2.10のX線回折の結果によると、注入量とともにAlNの回折ピークは増加し、回折幅はシャープであった。窒化物や窒化層マトリックスの回折線の幅の広がりとは硬化の程度との間には密接な関係があり、表面硬さは窒化物や窒化層マトリックスの回折線の半値幅とともに増加する。ところで、X線回折において窒化物や窒化層マトリックスの回折線の広がり、微細窒化物の析出にともなう窒化層マトリックス中の大きな格子歪の存在を示唆しており²²⁾、この格子歪によって窒化層マトリックスそのものが硬化されているとされている。本研究のXRD分析結果を見る限り、X線回折ピークの回折幅の広がりはない。従って、この

場合の表面硬化機構は格子歪によるものではなく、硬質窒化物析出相が硬さを増大させた主因と考えられる。この結果、Nイオン注入によるAlの表面硬化は、AlN化合物形成による析出硬化、すなわち金属表層のセラミックス化による結果であると考えられる。

一方、第3章で述べたようにAlへO注入したときのXRD分析結果では、 γ -Al₂O₃の回折ピークは低くかつブロードであった。これは、試料表面に生じた酸化物が微細で、周囲に大きな歪を生じているためと考えられる。従って、この場合の表面硬化の原因は酸化物の析出にともなう格子歪によると推定される。

また、Oイオン注入の場合、Nイオンと比較して注入量の増加に対する押し込み深さの変化が小さく硬度の増加率も少なかったのは、作製された相が γ -Al₂O₃であったことによると考えられる。 γ -Al₂O₃の硬度は、非晶質のAl₂O₃や α -Al₂O₃より小さい値であることが報告されている²³⁾。

このように、Nイオン注入によって生じるAlの表面硬化はAlN化合物形成による析出硬化によるのに対し、Oイオン注入の場合はAl₂O₃酸化物などの析出によって生じた格子歪が硬さ増大に寄与しているものと考えられる。

1.5 結 言

本節では、NあるいはOイオンを注入したAl表層の機械的特性として、超微小硬度計を用いて荷重に対する押し込み深さを測定した。得られた結果を以下に示す。

- (1) Nイオンの注入量とともに表面硬度は増加し、100keVの N₂⁺ を 2×10^{18} ions/cm² 注入した場合、純Al板の表層は相対硬度で約6倍もの微小硬度の増大を示す。
- (2) Oイオン注入の場合、Nイオンと比較して注入量の増加に対する押し込み深さの変化は小さく、また硬度の増加率も少ない。Oの注入量で 4×10^{18} ions/cm² の場合でも、硬度の増加率は約120%程度である。
- (3) イオン注入によるAlの表面硬化機構は、N注入の場合はAlN化合物形成による析出硬化、O注入の場合は微細な酸化物の析出によって形成された格子歪が原因と考えられる。すなわち、金属表層のセラミックス化による結果であると考えられる。同時に、窒化物や酸化物などの析出によって形成された格子歪も硬さ増大に寄与しているものと推測される。

第2節 NあるいはOイオン注入したAl表層の電気的特性

2.1 緒言

アルミニウムの表面機能化の一つに表面硬化と共に電気的絶縁化がある。Alのもつ高熱伝導性の特徴を活かしてこれに電気的絶縁性が付与できれば、Al基板を用いたデバイス化への応用が期待される。

イオン注入の応用技術として、Siへの高濃度Oイオン注入による SiO_2 絶縁層の形成(SIMOX)が注目されていることはすでに第1章でも触れた。同様な発想でこれをAlにも適用し、埋め込み絶縁層(Al_2O_3)の形成を行った研究も報告されている²⁴⁾。

AlNおよび Al_2O_3 は電気的には絶縁体であることは周知である。特に、AlNの熱伝導性は Al_2O_3 の約10倍と高く、化学的にも安定であるため電子材料として優れた材料であることは第2章でも述べた通りである。近年、ICやLSIの高集積化に伴う放熱対策として、高熱伝導性を有する基板や、高温で動作可能な電子デバイスの材料開発が急務となっているため、その候補の一つとしてAlNが注目されている。

イオン注入による機械的性質の改善に関する研究と比較して、電気的特性に関する報告は多くない。第1章で述べたようにN注入よりO注入したAlの電気的特性に関する研究が多いが、これは、バルクSiへの酸素注入による埋込み絶縁層(SIMOX)形成のアナロジーによると考えられる。

N注入したAlの電気的特性を初めて報告したのは1979年のI. M. Belyiら²⁵⁾であるが、以後AlへのN注入で形成したAlNの電気的抵抗率を実際の文献値並に報告した例はまだない。

また、O注入したAlの電気的特性を初めて報告したのは1969年のM. Balarinら²⁴⁾であるが、Isolating surface layersとしては、Al oxideの抵抗率は $1 \sim 5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、破壊電界強度は $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ と低い値であった。しかし、最近の報告では抵抗率 $1.9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られており²⁶⁾、AlへのO注入で形成したAl酸化物については、ほぼバルク並に達している。

本節では、アルミへのイオン注入による表面機能化への応用として、NおよびOイオンを注入して形成したAlNおよび Al_2O_3 の電気的特性を評価した結果について述べる。電気的特性の評価には電流-電圧特性の測定を行ったが、これは作製した注入層の性質の制御、AlN化および Al_2O_3 化の判断となり得ると考えられる。さらに、この絶縁膜の電気伝導機構についても検討した。

2.2 実験

2.2.1 試料の作成

電気的特性の評価用に用いた試料は、硬度測定に用いた試料と同様に日本軽金属㈱製の純度99.99%の圧延した厚さ1mmの純Al多結晶板である。注入前の前処理として、アセトン及びトリクロロエチレン中での超音波洗浄を行った。試料の大きさは約 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ とした。

イオン注入は、理化学研究所のイオン注入装置 RIKEN 200kV Low Current Implanter (図2.1) を用いた。窒素イオン、及び酸素イオンの注入は第2章および第3章で述べた条件と同様で、以下の通りである。

1) 窒素イオン注入

イオン種	: N_2^+
加速エネルギー	: 50~150 keV
注入量	: $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
イオンビーム電流密度	: $0.6 \sim 4 \mu\text{A/cm}^2$
基板温度	: 室温
注入室の真空度	: $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$

2) 酸素イオン注入

イオン種	: O_2^+
加速エネルギー	: 150 keV
注入量	: $1 \times 10^{18} \sim 4 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
イオンビーム電流密度	: $\sim 3.0 \mu\text{A/cm}^2$
基板温度	: 室温
注入室の真空度	: $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$

2.2.2 電気的特性の測定方法

注入後のAl表層の電気的特性として、電流－電圧の測定から抵抗率および耐圧を評価した。微小電流の測定には、図4.6 に示すようにデジタルエレクトロメータ TR8652 (アドバンテス社製) を用い、静電遮蔽された箱の中で、大気中、室温にて実施した。電極として、注入したAl表面に直径約1mm の銀ペーストを塗り、他方の

電極にはAl基板の裏面を用いた。またリード線には、当社製のAlボンディングワイヤを使用した。

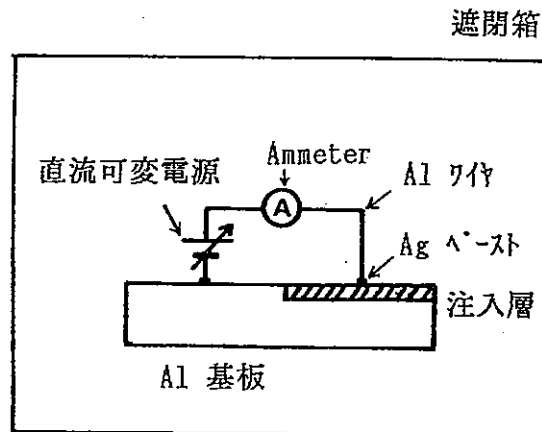


図4.6 イオン注入したAl表層の電流－電圧特性の測定方法

2.3 結 果

図4.7～4.9 は、加速エネルギー、注入量を変化させてNイオンを注入した際のAl表層の電流－電圧特性を示す。まず、図4.7 の加速エネルギーが50keVについてみると、 $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$ の注入量では 1V を越えると電流が急激に流れだし絶縁性がなくなっていくのに対し、 $8 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$ と注入量が多くなっていくと4V 付近まで耐圧が増加し、電流密度も 10^{-8} A/cm^2 以下と高い絶縁性を示している。すなわち注入量の増加に伴い抵抗率は増加し、同時に絶縁耐圧も増加していくのがわかる。同様な傾向は、図4.8 の加速エネルギーが100keV、図4.9 の加速エネルギーが150keVの場合についてもいえる。

次に、同じ注入量の場合に電気的特性に及ぼす加速エネルギーの違いによる影響を比較すると、図4.8 と図4.9 に示すように150keVと高エネルギーになる程、抵抗率および耐圧が増加しているのがわかる。

図4.10 は、Oイオン注入した際のAl表層の電流－電圧特性を示す。図中の黒丸(a)は $2 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$ 、白丸(b)は $4 \times 10^{18} \text{ O}^+ \text{ ions/cm}^2$ の酸素の注入量を示すが、 $\pm 2\text{V}$ 付近まではほとんど同じ挙動であるのがわかる。これを越える電圧に対して、前者はブレークダウンするが後者ではさらに 4V 付近まで測定できる。従って、N注入の場合と同様に注入量が多くなる程、絶縁耐圧も増加する傾向があるといえる。

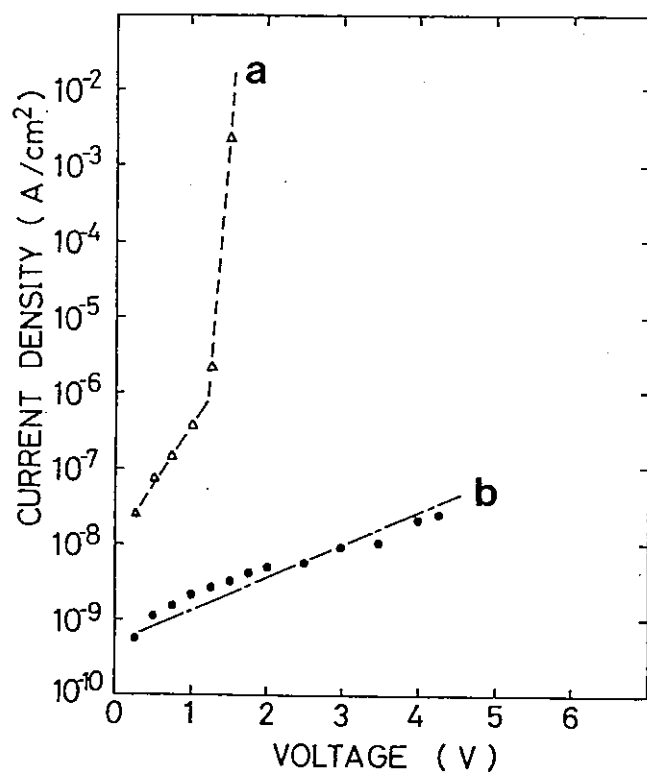
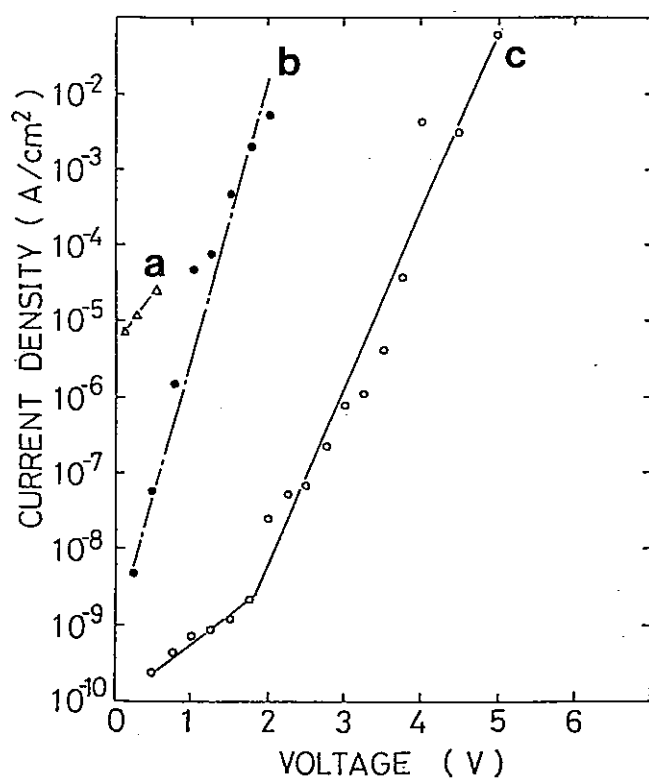


図4.7 Nイオン注入したAl表層の電流－電圧特性

(加速エネルギー：50 keV, N_2^+)

(a) $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

(b) $8 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$



(a) $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

(b) $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

(c) $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$

図4.8 Nイオン注入したAl表層の電流－電圧特性

(加速エネルギー：100 keV, N_2^+)

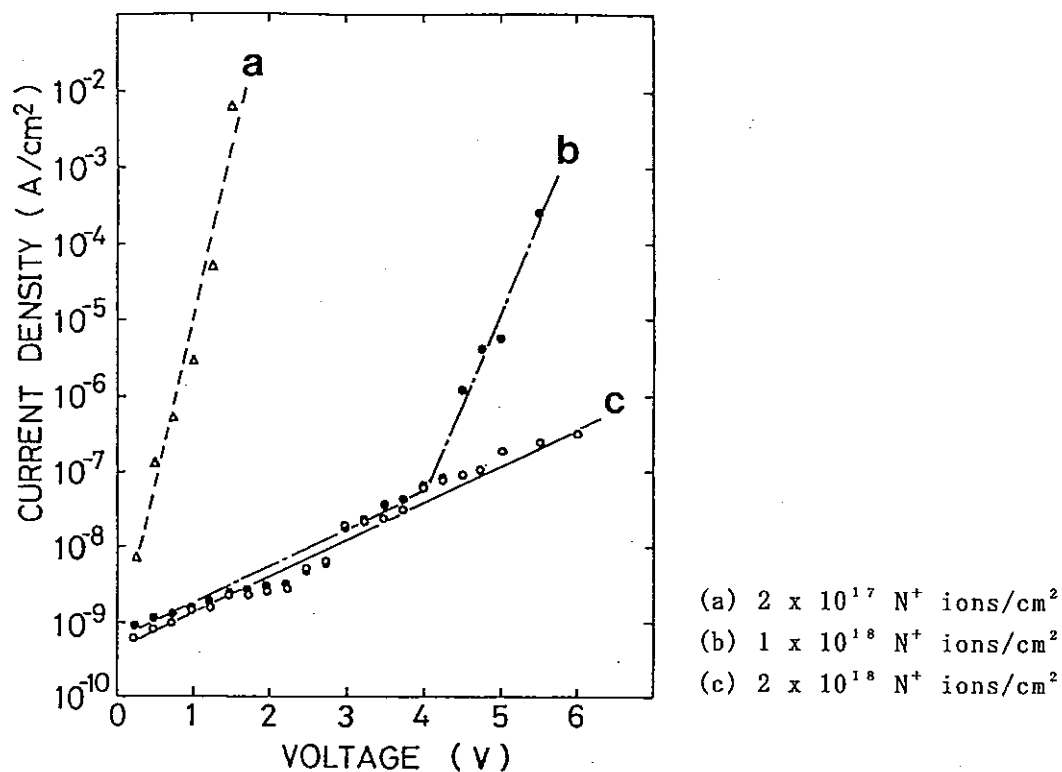


図4.9 Nイオン注入したAl表層の電流－電圧特性
(加速エネルギー：150 keV, N₂⁺)

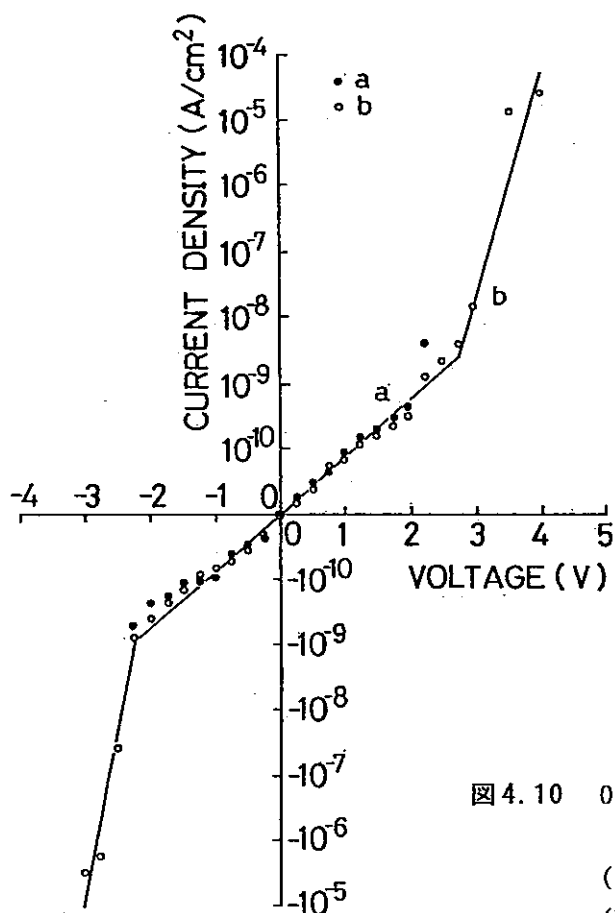


図4.10 Oイオン注入したAl表層の電流－電圧特性
(加速エネルギー：150 keV, O₂⁺)
(a) 2 × 10¹⁸ O⁺ ions/cm²
(b) 4 × 10¹⁸ O⁺ ions/cm²

以上の結果をまとめると表4.2 のようになる。

表4.2 イオン注入でAl表層に作製したAlN及びAl₂O₃の電気的特性

注入層	加速エネルギー (keV)	注入量 (ions/cm ²)	抵抗率 (Ω・cm)	絶縁耐圧 (V/cm)
AlN	50, N ₂ ⁺	2 x 10 ¹⁷	2.8 x 10 ¹¹	2 x 10 ⁵
		8 x 10 ¹⁷	4.3 x 10 ¹³	5.7 x 10 ⁵
AlN	100, N ₂ ⁺	2 x 10 ¹⁷	2 x 10 ⁹	5 x 10 ⁴
		1 x 10 ¹⁸	1 x 10 ¹¹	2 x 10 ⁵
		2 x 10 ¹⁸	2 x 10 ¹³	4 x 10 ⁵
AlN	150, N ₂ ⁺	2 x 10 ¹⁷	1 x 10 ⁸	1 x 10 ⁵
		1 x 10 ¹⁸	5.5 x 10 ¹¹	2.7 x 10 ⁵
		2 x 10 ¹⁸	8.5 x 10 ¹³	4 x 10 ⁵
Al ₂ O ₃	150, O ₂ ⁺	2 x 10 ¹⁸	2 x 10 ¹⁴	1 x 10 ⁵
		4 x 10 ¹⁸	7 x 10 ¹⁴	2 x 10 ⁵

2.4 考 察

Ⅲ族窒化物は、結晶性がよいものほど、あるいはその組成が化学量論比に近いもののほど、熱的・化学的安定性が高い傾向があり、また絶縁性も良いと言われている²⁷⁾。バルクのAlNの抵抗率は $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、AlN単結晶薄膜ではその作製法によらず $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗であることが報告されている²⁸⁾。MOCVD法でSi上に成長させたAlN単結晶薄膜では、 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ といった値が報告されている²⁹⁾。

本研究のイオン注入で作製したAlN層の抵抗率は、表4.2 に示したようにN注入量で変化するが、最大 $2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ のN注入量で抵抗率は $8.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ とほぼバルク並の値が得られた。この結果は、イオン注入で作製したAlN層の抵抗率としては高い値である。また、Al₂O₃の場合も最大 $4 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ のO注入量で、抵抗率は $7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られたが、この結果は J.G.Perkinsら³⁰⁾ が報告した値よりも高く、また A.D.Yadavら²⁶⁾ が 30 keV の O₂⁺ イオンを $4.9 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の注入し、抵抗率 $1.9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ と報告した値よりも高い結果を示した。

従って、本研究のイオン注入で作製したAlNおよびAl₂O₃層は電氣的にバルク並の

高い抵抗率を示し、Al中の絶縁層となることが明らかとなった。

図2.10のX線回折結果によると、注入量が増加するほどAlNの結晶成長が促進され、また図2.3~5のAES深さ方向の結果によると、注入量の増加と共に形成されるAlN層が厚くなる。従って、注入量の増加による抵抗率および耐圧の増加は、AlN層の厚さの増加による結晶化促進に起因すると考えられる。

このようにイオン注入で作製したAlNやAl₂O₃層は電氣的に絶縁体であることがわかったので、この電気伝導機構を評価した。

絶縁体を通しての電気伝導機構には、ショットキ形、プール・フレンケル形、電界放射トンネル形、空間電荷制御形、オーミック形、イオン導電形などいろいろの形式がある³¹⁾。

絶縁体薄膜の膜厚が50Å以下と非常に薄い場合、主な伝導機構は電極間の直接のトンネル電流によるものであり、膜厚の増加に従いトンネル電流は急激に減少し、ショットキー電流が主な伝導機構となってくる。また、試料によっては種々の形の空間電荷制限電流が観測されることがあり、これらの特性から絶縁膜中のトラップ準位の評価をすることができる。

ショットキ形あるいはプール・フレンケル形といわれる伝導機構は、絶縁体内にあるトラップから電子あるいは正孔が導電帯あるいは価電子帯に励起される機構による導電性であり

$$I = CE \exp \left\{ -q \left[\phi - (qE / \pi \epsilon_0 \epsilon_d)^{1/2} \right] / kT \right\} \quad \text{----- (1)}$$

で表される³¹⁾。ここで、Eは電場、Iは電流密度、kはボルツマン定数、 ϕ はバリエの高さ、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_d は絶縁体（この場合はイオン注入層）の誘電率、Tは絶対温度、Cは定数である。この場合バリアはトラップとバンドとのギャップ ϕ である。

電圧Vをdの厚さの絶縁体両端に印加したとき、電流密度Iと電場E(=V/d)との関係は、 $\ln(I/E)$ と $E^{1/2}$ とのプロットで直線関係となる。

PVD法やCVD法で形成したAlNおよびAl₂O₃薄膜の電気伝導機構としては、Poole-Frenkel機構によって説明されている^{32)~42)}。Si上にMOCVD法によりAlN単結晶薄膜を作り、その上にAlを蒸着させたMIS構造での電流-電圧特性を測定した結果によると、Poole-Frenkel型の電気伝導を示すことが報告されている²⁹⁾。

イオン注入で形成したAlN層の電気伝導機構の説明はまだないが、Al₂O₃層についてはいくつかの機構が提案されている。J.G.Perkins³⁰⁾は、0注入したAlのd.c.電界による電気伝導機構として、Poole-Frenkel機構が支配的であることを示した。こ

れに対し、A. D. Yadavら²⁶⁾は、低電圧ではオーミック、高電圧では空間電荷制限電流形になると説明した。

本研究のイオン注入で作製したAlNおよびAl₂O₃層の電気伝導機構を評価するに当り、測定した電流—電圧特性の関係から Poole-Frenkel plots を行い、これを満足するかどうかを調べた。

図4.11 はその結果で、図4.9 のNイオン注入したAl表層の電流—電圧特性の関係から、(1)式を用いて求めた Poole-Frenkel plots を示す。この結果をみると、各注入量に対して $\log I/E$ と $E^{1/2}$ はほぼ直線関係にあることがわかる。従って、この場合の電流—電圧特性は上式を満足しており、AlへのNイオン注入で形成したAlN層の電気伝導機構は Poole-Frenkel形であると考えられる。

同様に図4.12 は、図4.10 のOイオン注入したAl表層の電流—電圧特性に対する Poole-Frenkel plots を示す。この場合も、電圧が正負に対して共に直線関係にあり、AlへのOイオン注入で形成したAl₂O₃層の電気伝導機構も Poole-Frenkel形であると考えられる。

従って、本研究のイオン注入で作製したAlN層およびAl₂O₃層の電気伝導機構としては、従来AlN膜やAl₂O₃注入層で報告されてきた機構と同様に、Poole-Frenkel 形であると考えられる。

以上の結果、イオン注入で作製したAlNやAl₂O₃層の電気伝導機構が薄膜などと同様であることから、本研究で作製したAlNやAl₂O₃注入層は薄膜と同等な絶縁層であることを示唆するものである。

2.5 結 言

本節ではNあるいはOイオンを注入したAl表層の電気的特性を評価したが、得られた結果を以下に示す。

- (1) 注入量の増加に伴い抵抗率は増加し、同時に絶縁耐圧も増加する。
- (2) 同じ注入量の場合に電気的特性に及ぼす加速エネルギーの違いによる影響を比較すると、高エネルギーになる程、抵抗率および耐圧が増加する。
- (3) 本研究のイオン注入で作製したAl中の絶縁層は、AlNで $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、およびAl₂O₃で $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ とバルク並の高い抵抗率を示すことがわかった。また、耐圧は両者とも $\sim 10^5 \text{V/cm}$ であった。
- (4) この絶縁層の電気伝導機構としては、Poole-Frenkel型が支配的であると考えられる。

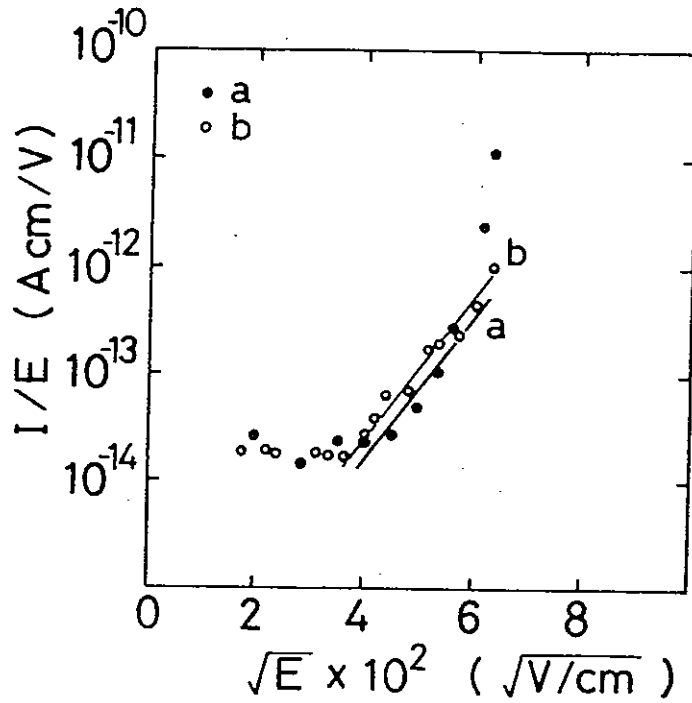


図4.11 Nイオン注入したAl表層の電流－電圧特性に対する Pool-Frenkel plots
(加速エネルギー：150keV, N_2^+)
(a) $1 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²
(b) $2 \times 10^{18} N^+$ ions/cm²

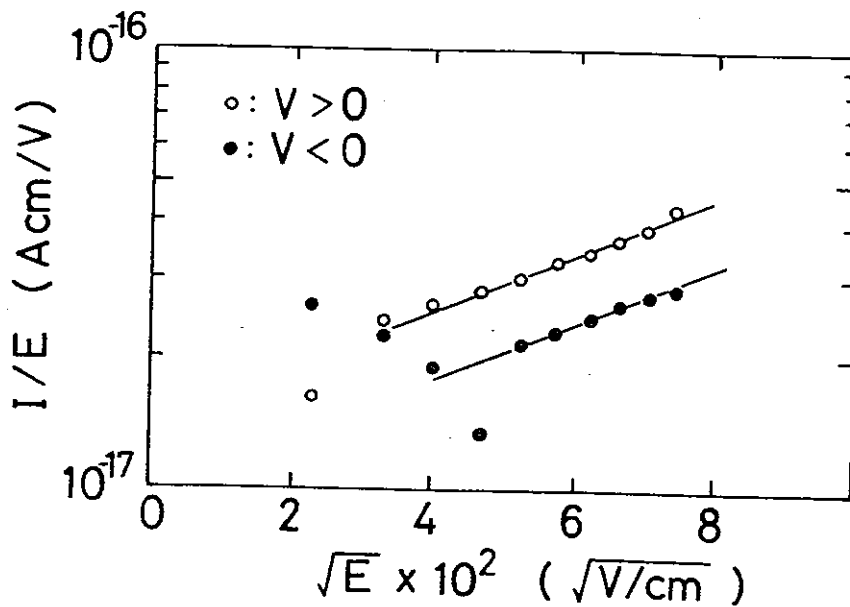


図4.12 Oイオン注入したAl表層の電流－電圧特性に対する Pool-Frenkel plots
(加速エネルギー：150keV, O_2^+ , 注入量： $4 \times 10^{18} O^+$ ions/cm²)
(a) ○ : positive
(b) ● : negative

第4章の参考文献

- 1) N.E.W. Hartley, Inst. Phys. Conf. Ser., 28 (1976) 210.
- 2) G. Dearnaley and N.E.W. Hartley, Proc. 4th. Conf. on Scientific and Industrial Applications of Small Accelerators, Denton, 1975 (1976) 20.
- 3) H. Herman, Nucl. Instr. and Meth., 182/183 (1982) 887.
- 4) M. Iwaki, Thin Solid Films, 101 (1983) 223.
- 5) P. Sioshansi, Thin Solid Films, 118 (1984) 61.
- 6) P. Sioshansi, Nucl. Instr. and Meth., B19/20 (1987) 204.
- 7) R. Hutchings and Oliver, Wear, 92 (1983) 143.
- 8) S. Fayeulle, Wear, 107 (1986) 61.
- 9) S. Saritas, R.P.M. Procter, V. Ashworth and W.A. Grant, Wear, 82 (1982) 233.
- 10) C.J. McHargue, C.W. White, B.R. Appleton, G.C. Farlow and J.M. Williams: "ION BEAM MODIFICATION OF CERAMICS", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 27 (1984) 385.
- 11) S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, T. Venkatesan and A.J. Lovinger, Appl. Phys. Lett., 41 (1982) 708.
- 12) 寺沢正男:『硬さのおはなし』, 日本規格協会(1981)
- 13) 日本学術振興会薄膜第131委員会編:『薄膜ハンドブック』, オーム社(1983)
- 14) J.B. Pethica, R. Hutchings and W.C. Oliven: "Composition and hardness profiles in ion implanted metals", Nucl. Instr. and Meth., 209/210 (1983) 995.
- 15) J.B. Pethica, R. Hutchings and W.C. Oliven: "HARDNESS MEASUREMENT AT PENETRATION DEPTHS AS SMALL AS 20nm", Phil. Mag., 48 (1983) 593.
- 16) P.E. Wierenga and A.J. Franken: "Ultramicroindention apparatus for the mechanical characterization of thin films", J. Appl. Phys., 55 (1984) 4244.
- 17) 金沢憲一, 島津科学器械ニュース, 27 No.5 (1986) 22.
- 18) 金沢憲一, 河野彰夫, 佐田登志利夫, 田代良雄: "変位測定方式の超微小硬度計", 精密工学会誌, 53 (1987) 1626.
- 19) 塚本雄二: "薄膜の機械的性質の評価法", 応用物理, 56 (1987) 919.
- 20) 金沢憲一, 寺島慶一: "極低荷重の硬度試験による表面評価", 表面技術, 40 (1989) 995.
- 21) 北田正弘, 鴨下源一: "B, NおよびArイオンを打込んだAlの性質について", 日本金属学会誌, 37 (1973) 1284.
- 22) E.J. Mittemeijer: "NITRIDING PROCESS OF CHROMIUM-ALLOYED STEELS", J of Metals, No.9 (1985) 16.
- 23) T.C. Chou, T.G. Nieh, S.D. McAdama and G.M. Pharr: "MICROSTRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF ALUMINUM OXIDE", Scr. Metal., 25 (1991) 2203.
- 24) M. Balarin, G. Otto, I. Storbeck, M. Schenk and H. Wagner: "ISOLATING SURFACE LAYERS ON METALLIC CONDUCTORS PRODUCED BY ION BOMBARDMENT", Thin Solid Films, 4 (1969) 255.
- 25) I.M. Belyi, F.F. Komarov, E.G. Openchuk and S.Yu. Shiryayev: "Structural and phase change in aluminum films during bombardment with nitrogen and oxygen ions", Sov. Phys. Crystallogr., 24 (1979) 233.
- 26) A.D. Yadav and S.M. Bhatia: "Electrical characteristics of ion-beam-synthesized aluminium oxide layers", Thin Solid Films, 163 (1988) 317.
- 27) W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg and S.L. Gilbert: "EPITAXIALLY GROWN AlN AND ITS OPTICAL BAND GAP", J. Appl. Phys., 44 (1973) 292.
- 28) 佐野雅敏, 青木昌治: "ナイトライド系III-V族化合物半導体の物性", 応用物理, 52 (1983) 374.
- 29) M. Morita, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba: "Electronic Conduction in Epitaxial Aluminum Nitride Films on Silicon", Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) 728.
- 30) J.G. Perkins: "CONDUCTION IN METAL OXIDE THIN FILMS FORMED BY OXYGEN ION IMPLANTATION", Thin Solid Films, 9 (1972) 257.
- 31) 柳田博明:『電子材料セラミックス』, 技報堂 (1975) p.108.
- 32) G. Lewicki and C.A. Mead: "Currents through thin films of aluminum nitride", J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968) 1255.
- 33) D. Mangalaraj, M. Radhakrishnan, C. Balasubramanian and A.R. Kasilingam: "Current-voltage

- characteristics of aluminium nitride films formed by RF glow discharge", J. Phys. D :Appl. Phys., 13 (1980) L101.
- 34) J.J. Hantzpergue, Y. Pauleau, J.C. Remy, D. Roptin and M. Cailler: "ELECTRICAL PROPERTIES OF SPUTTERED AlN FILMS AND INTERFACE ANALYSES BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY", Thin Solid Films, 75 (1981) 167.
 - 35) A. Fathimulla, and A.A. Lakhani: "Reactive rf magnetron sputtered AlN films as gate dielectric", J. Appl. Phys., 54 (1983) 4586.
 - 36) S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda: "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 427.
 - 37) J. Affinito, N. Fortier, and R.R. Parsons: "Electrical transport properties of AlN/Al cermets produced by voltage controlled, reactive, dc, planar magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 316.
 - 38) 宮崎隆雄, 枝広隆夫, 中井順吉: "Al-Aluminium oxide-Metal diode の電気伝導機構", 応用物理, 36 (1967) 797.
 - 39) 宮崎隆雄: "アルミナ膜中の空間電荷制限電流", 応用物理, 36 (1967) 797.
 - 40) S.P.S. Arya and H.P. Singh: "Conduction properties of thin Al₂O₃ films", Thin Solid Films, 91 (1982) 363.
 - 41) T.A. Mantyla, P.J.M. Vuoristo, A.K. Telama, and P.O. Kettunen: "Electrical insulating properties and thermal stability of R.F.-sputtered alumina coatings", Thin Solid Films, 126 (1985) 43.
 - 42) G. Delaunay and J. Despujols: "Interpretation of dielectric properties of thin film Al/Al₂O₃/Au structures", Thin Solid Films, 143 (1986) 7.

第5章 Alへの薄膜コーティングの前処理 としてのNイオン注入

本章では薄膜コーティングの前処理としてのイオン注入の効果について検討した結果を述べる。イオン注入+薄膜コーティングの複合化技術が単独処理より有効であることが示される。これは、イオン注入の処理層が浅い問題点とコーティング膜の基板との密着性の問題点を解決するための指針を与えるものである。

第1節 緒言

1.1 イオン注入と薄膜コーティングの問題点

前章まで述べてきたように、アルミ材表面に反応性のイオンを多量に注入するとAl表層にAl窒化物やAl酸化物の化合物層が形成され、Al材表層の各種特性の改質ができる。これは、イオン注入技術により基材の金属材料特有の高剛性、高靱性を活かしつつ、その表層のみを高硬度かつ化学的にきわめて安定なセラミックスに改質することで、従来の金属材料では望めなかった機能を付与することが可能であることを示唆するものである。さらにこの技術の最大の特長は、基板上へのコーティング膜とは異なり材料内部に埋め込まれているので、基板との密着性や膜の剥離の心配がないことである。

しかしながら、イオン注入による改質層の厚さは $1\mu\text{m}$ 以下で非常に薄いという欠点がある。そのため、基材がアルミ材のような軟質材の場合は、硬度や耐摩耗性などの機械的特性の改善を目的とした応用は極めて難しいと考えられてきた。

一方、第1章の序論で述べたように、アルミ表面に耐摩耗性などの機能性を付与するための表面改質法としては、イオンプレーティング法に代表される物理蒸着法(PVD)や化学蒸着法(CVD)などによる薄膜コーティング法がある。

PVDによる薄膜セラミックコーティングは、その厚さは数 μm とイオン注入で形成した処理層より1桁以上も厚く、被膜自身は非常に高硬度で耐食性・非溶着性・装飾性等に優れているといった特徴があり、すでに実用化されているものもある¹⁾。

ところが、被覆処理であるという性格上、被膜が基板から剥離した時点でその機能はほぼ失われることになる。すなわち、どのような被覆処理においても、所定の機能を十分に発揮しうるための共通かつ決定的に重要な要素として、基板と被膜との密着性があげられる。

一般に、薄膜をある基板上に作製するとき、基板と膜との界面が問題となる。表面に硬い被覆層を作るコーティング法では硬い膜は比較的容易に得られるが、高硬度の脆性材料を材料物性の異なる基板へコーティングするため、基板との密着性や接合性、耐衝撃性が問題になってくる²⁾。

すなわち、金属表面へのセラミック被覆において、その界面の接合強度が最も重要な因子となる。これは、両相間に化合物の生成の有無にかかわらず、結果的に両相間の結晶学的な整合性がまず問題となる。従って、接合後に金属とセラミックスとの熱膨張係数の差などにより誘起される残留応力が界面を構成する層を破壊したり、接合強度を著しく低下させることのないようにしなければならない。

切削工具のように、熱処理によりすでに硬化されている鋼材へのコーティングの場合は影響が少ないが、基材の硬さがアルミ合金のような軟質材では、より小さい荷重で下地の塑性変形が発生し、被膜の破壊・剥離が発生するため、コーティング膜の効果が十分に発揮できず、適用範囲が限定されているのが現状である。応用化の拡大を図るためにも、密着性の強化を急務としているのが現状である。

このように、イオン注入による改質層は剥離の心配はないが処理層が浅いという問題点があるのに対し、薄膜コーティング膜では処理層がイオン注入層より1桁厚くなるが、基板との密着性に問題点が存在する。

1.2 イオンビームの薄膜形成への応用

このような現状の問題点を克服する方法として、イオンビームと薄膜を併用して、密着力の強い厚い改質層を形成する技術が検討されている。最近の傾向としては、むしろ直接注入に代わりこのイオンビームと薄膜を併用した技術が重要な役割を果たすようになってきている。

イオンビームによる薄膜形成法には、イオン照射と薄膜形成を同時に行う方法と分離して行う方法がある。前者はIBAD(Ion Beam Assisted Deposition)、IBED(Ion Beam Enhanced Deposition)、IVD(Ion Vapor Deposition)、またはダイナミックミキシングと呼ばれており、後者は、イオンビームミキシングや界面ミキシングと呼ばれている。これらの技術の概要については図5.1に示す³⁾。

IBADは、蒸着とイオン照射を同時に行うことにより、薄膜コーティングで問題になる基板との密着力をイオンのエネルギーを利用して向上すると共に、イオン注入

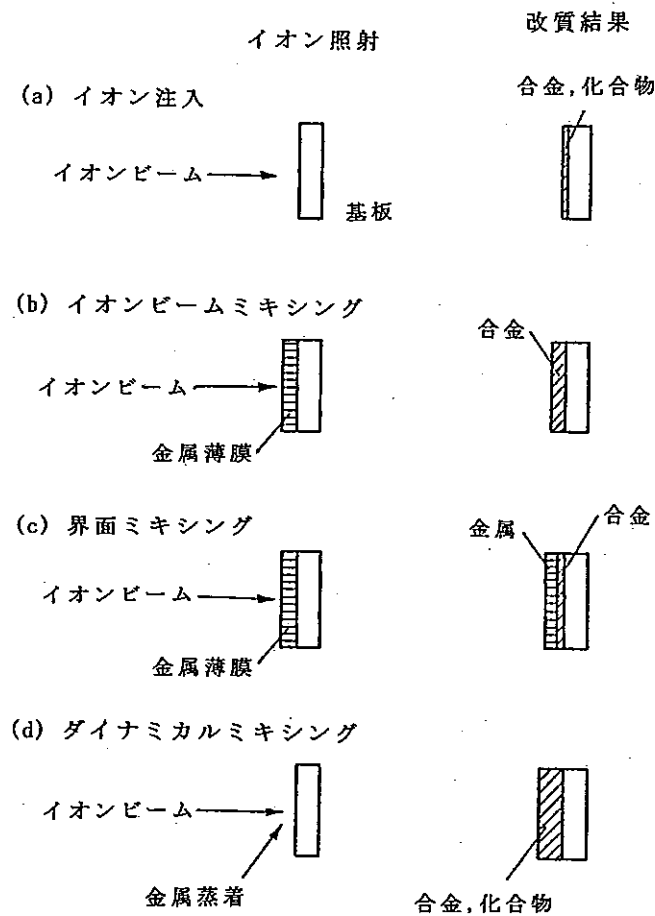


図5.1 金属表層処理におけるイオン注入関連技術

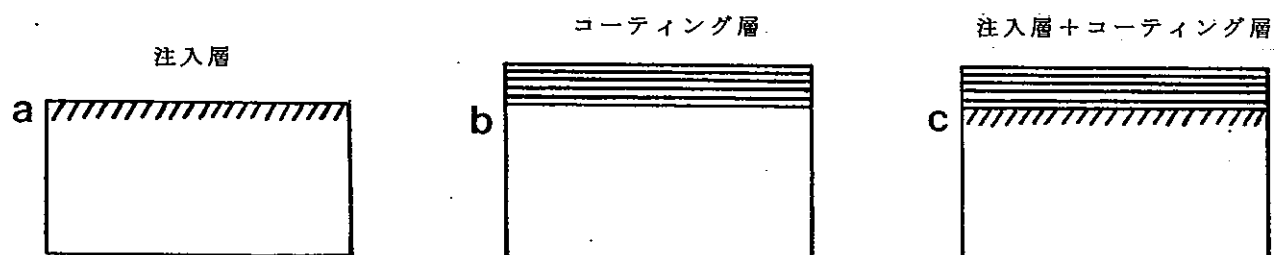


図5.2 薄膜形成の前処理としてイオン注入を応用した場合の概念図

- (a) イオン注入による表面改質
- (b) イオンプレーティングによる薄膜形成
- (c) イオン注入+イオンプレーティングによる組成傾斜化

で問題となる処理層の薄さを比較的低エネルギーにおいても改善できるため、応用も急速に進展している⁴⁾。すでに、電気剃刀の刃先への処理にIBADによるTiNコーティングが実用化されている⁵⁾。

イオンビームミキシングは固体表面に形成した薄膜にイオンビームを照射する方法で、イオンビームの持つエネルギーにより薄膜と母材の界面で原子を混合し、鋭い界面の消失による密着性の向上や原子混合による化合物形成、新しい相の合成を目的としている。これは、半導体素子形成技術に見られる基板から鋭い界面で分離された薄膜の形成とは目的からして異なり、積極的に界面を持たせない方法である。すなわち、薄膜／混合層／母材というように組成を傾斜化することにより、鋭い界面を持たないハイブリッド材料である⁶⁾。

また、イオンビームミキシングとは別に、固体表面に形成した薄膜にイオンビームを照射しその薄膜の各種特性を改質する方法も行われている^{7, 8)}。

一方、イオン照射と薄膜形成を分離して行う方法には、薄膜形成後にイオン照射するのではなく、薄膜形成前に予め基板にイオン照射しその基板表面上に薄膜形成を行う方法がある。これは、コーティングする前工程としてイオンビームを利用することで、基材の非晶質化、表面硬化、残留応力の緩和などにより接合反応の促進の効果が期待される。この概念図を図5.2に示す。

この例として、鉄鋼材へTiN膜やTiC膜コーティングした場合の密着性に及ぼす前処理としてのTi、およびNイオン注入の効果が報告されている。

斉藤らは、予めTiイオン⁹⁾やNイオン¹⁰⁾を注入して鉄鋼の表面を改質してからTiC膜を被覆すると、コーティング膜の密着性が改善されることを見いだしている。密着性改善の原因として、Tiイオン注入による鉄鋼表面の非晶質化により界面の熱歪あるいは変形歪が緩和されること、また界面に表面化合物層TiC膜が形成されることを推定している⁹⁾。一方、Nイオン注入の場合は界面近傍にTiC-Ti(C,N)-Ti(C,N,O)で表される化学組成および結合状態の変化する遷移化合物層が形成されること、OH⁻基による汚染層の除去が密着性向上を促すと述べている¹⁰⁾。

同様に、藤花ら¹¹⁾もTiN被覆の前処理としてのTiイオン注入は密着性の向上、見かけの表面硬度の上昇により、耐摩耗性に有効な膜厚はTiNコーティングのみと比較し、約1/4に減少できると報告している。さらに、Dimitrova¹²⁾はBとNイオンを注入した鋼へのTiN被覆で、密着力、微小硬さおよび耐摩耗性が向上することを報告している。

TiNやTiC以外の薄膜についても同様な現象が確認されている。宮川ら¹³⁾はSUS440CにAgイオン注入し、このAgイオン注入層の上にAg膜をイオンプレーティングすると、Ag膜の破断寿命を著しく増大させ効果的であることを報告している。

このようにイオン注入を薄膜コーティングの前処理として用いると、表面化合物層または非晶質層が原因と考えられる摩耗量の減少およびコーティングの薄膜化に効果があることが示されている。

1.3 本章の目的

本章は薄膜コーティングの前処理としてイオン注入を応用し、その効果を調べることを目的とする。すなわち、Nイオン注入により表面改質されたAl基板上にAlN薄膜コーティングを行い、AlN薄膜コーティングのみの場合と比較してNイオン注入の効果を評価することである。

イオン注入を薄膜コーティングの前処理として応用した例は従来から行われているが、本研究のように形成する薄膜と同じ物質を予め基板表面に作製する方法は初めての例である。

通常、イオンプレーティングなどの薄膜コーティングでは基板の前処理としてArイオンによるスパッタクリーニングが施されている。薄膜形成前の基板表面の清浄さは、薄膜と基板を含めた材料特性に大きく影響を及ぼし、薄膜形成においては基板の前処理が重要な役割を果たすことは周知の事実である。本研究では、Arイオンの代わりに、Nイオンビームを用いることにより、表面浄化のみならず表層に新しく形成される準安定化合物、準安定合金層を利用する。

第2節 実験

2.1 試料の作成

基板には、純度99.99%のAl板、および磁気ディスク用Al合金(3%Mg)板を用いた。なお、イオン注入の効果を見るために、Nイオン注入した基板と未注入の基板との2種類を用意し、これに同一条件で薄膜コーティングを行って両者を比較した。

まず、Nイオン注入によるAl基板の作製は、理化学研究所のRIKEN 200 kV Low Current Implanter を用いて行った。注入条件は以下の通りである。

イオン種	: N_2^+
加速エネルギー	: 100 keV
注入量	: $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/cm ²
イオン電流密度	: $\sim 3 \mu A/cm^2$
温度	: 室温

次に、このN注入したAl基板を一度大気中に取り出し、未注入のAl基板と共に図5.3に示すような高周波イオンプレーティング装置にセットした。AlN薄膜はこの装置を用いて、高周波反応性イオンプレーティング法¹⁴⁾によって作製した。

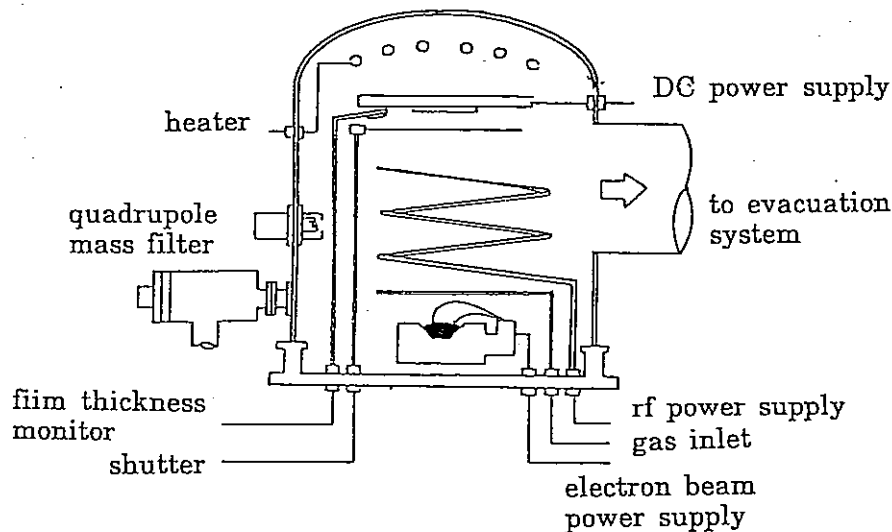


図5.3 高周波イオンプレーティング装置の概要

AlN薄膜の作製に当たっては、まず装置内を $\sim 5 \times 10^{-6}$ torr まで真空排気した後、 5×10^{-4} torr に達するまでArガスを導入し高周波放電プラズマを発生させ、基板表面のクリーニング (Arイオンボンバード) を10分間行った。このとき、基板には $-200 \sim -500V$ のバイアス電圧を印加した。次に、Ar (0.5×10^{-4} torr) + N_2 ($3 \sim 8 \times 10^{-4}$ torr) 混合ガスを導入したRFプラズマ中で、るつぽに入れた純度99.99%のAl塊を電子ビームで熔融、蒸発させ反応性イオンプレーティングを行った。主な成膜条件は表5.1に示した通りである。

表5.1 イオンプレーティング法によるAlN薄膜の作製条件

蒸発源	:	99.99% Al塊
N ₂ ガス圧	:	3 ~ 8 x 10 ⁻⁴ torr
Arガス圧	:	0.5 x 10 ⁻⁴ torr
RFパワー	:	100 ~ 800 W
電子ビーム	:	10 kV, 400 ~ 450 mA
基板電圧	:	-200 ~ -500 V
基板温度	:	室温
蒸着速度	:	0.5 ~ 0.7 nm/sec
前処理	:	Ar イオンボンバード
膜厚	:	0.5 ~ 1 μm

このように、本研究では薄膜形成の前処理として、Nイオン注入とイオンプレーティング前は通常のArイオンボンバードを行っている。Al基板への高濃度Nイオン注入では、すでに第2章で述べたようにAl表面に結晶質のAlN層が形成される。従って、AlN膜のコーティングはイオン注入で作製したこのAlN層上に形成することと等価になる。

ただし、Arイオンボンバードはイオンプレーティングと同じ装置内で行っているが、N注入は別の装置で行うため、試料はコーティングの前で一度大気に出している。

2.2 評価方法

Al基板上へのAlN薄膜形成におけるNイオン注入の効果を評価するため、薄膜と基板との密着力、硬度、および耐摩耗性などの機械的特性、また電氣的絶縁性、耐圧などの電氣的特性、さらに結晶構造、深さ方向の組成分布、赤外分光による分析を行った。

まず、薄膜と基板との密着力を評価するためにスクラッチ試験を行った。スクラッチ試験とは、被膜表面上を荷重を負荷させながら球状のダイヤモンド圧子を走査させ、被膜の破壊や剥離によって発生した衝撃信号量（アコースティックエミッション：AE）をピエゾ電気センサによって検知し、このAE信号が急激に立ち上がる荷重（図5.4に示すように半径0.2mm、コーン角度120°のロックウェル型ダイヤモンド圧子を臨界荷重：L_c）をその被膜の密着力として決定するものである^{15)~17)}。装置は、備えたLSRH社製AEセンサ付自動スクラッチ試験機 REVETEST を用い、0~1

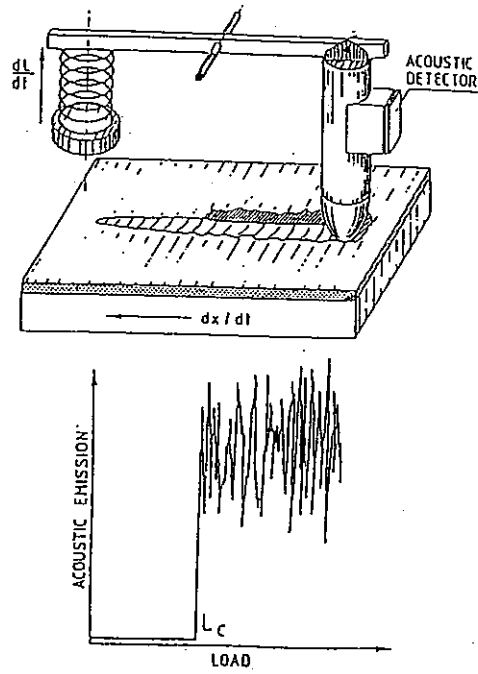


図5.4 スクラッチ試験方法の概要

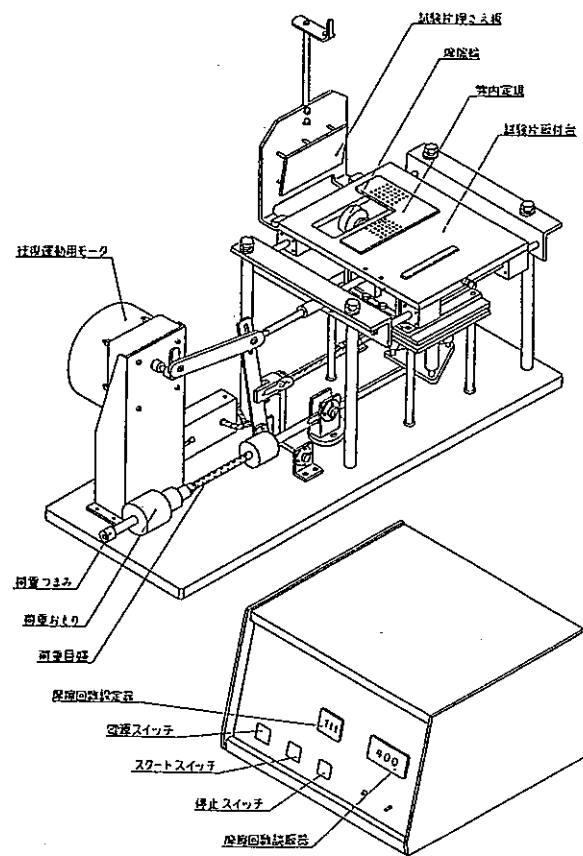


図5.5 往復運動平面摩耗試験機の概要

ONの荷重を一定速度で連続的に負荷したときのAE信号，およびダイヤモンド圧子にかかる摩擦力の変化で臨界荷重 L_c を求めた．このときの圧子の荷重速度と試料の移動速度は，それぞれ 100N/min および 10mm/min とした．同時に，このときのスクラッチ痕を光学顕微鏡で観察し，膜の剥離状態を調べた．

微小硬度の測定は，第4章で述べた注入層の評価方法と同様に，荷重に対する押し込み深さの測定を行った．

耐摩耗性の評価は，往復運動平面摩耗試験機を用いて行った．耐久性を評価する上で，摩擦摩耗試験はもっとも重要な評価法の一つである．しかしながら，摩擦摩耗に影響を及ぼす因子は，雰囲気や潤滑剤の有無・負荷荷重・摩擦速度・摩擦距離・摩擦面の幾何学的形状や表面粗さ・摩擦面の大きさなどと非常に多いため，汎用の試験方法はないといってもよい．本研究では，Al及びAl合金の陽極酸化皮膜の耐摩耗性試験方法として規定されている往復運動平面摩耗試験¹⁸⁾を行った．この装置の概要は図5.5に示すようなスガ式平面摩耗試験機で，周囲に研磨紙をはり付けた摩擦輪と試験片との間に一定の荷重を加えて往復運動させ，皮膜厚さの減少量を測定し，耐摩耗性を調べる方法である．このときの試験条件は荷重：400gf，研磨紙：エメリー #1200とし，大気中，無潤滑下の雰囲気で行った．

電気的特性として電流—電圧測定による絶縁耐圧および抵抗率の測定を行った．測定方法は，第4章で述べた方法と同様である．

作製した材料の分析は，結晶構造の変化をX線回折，Nイオン注入した基板とその上にコーティングしたAlN膜との界面の組成分布はArイオンスパッタを併用したAESによる深さ方向の分析を行った．また，赤外吸収スペクトルの分析も行った．測定条件は第2章で述べた通りである．

第3節 結 果

3.1 密着性

AlN薄膜の密着性の改善におけるNイオン注入の効果を評価するために，スクラッチ試験による剥離テストを行った．図5.6はその結果で，横軸は移動しているダイヤモンド圧子に連続的に加えたときの荷重値，縦軸はその際の衝撃信号量 AEを示している．一般に，AEの立上がり時の荷重（図中の矢印）を臨界荷重： L_c として， L_c

値が高い被膜ほど密着力が大きいと評価している。また、AE信号の強度・波形は、ダメージの性質によって異なり、被膜表面の粗さレベル、膜のクラック、膜の剥離などがそれぞれ異なった AE信号として検知される。

図5.6(a) の未注入基板の上にイオンプレーティングしたAlN膜の臨界荷重 L_c と比較して、N注入したAl基板上に形成したAlN膜のスクラッチによる L_c は、N注入量とともに増加しているのがわかる。(c)の注入量の場合、 L_c は未注入の2倍以上の値を示している。また、AE信号の発生強度も未注入基板に比べ減少し、波形も小さくなっている。

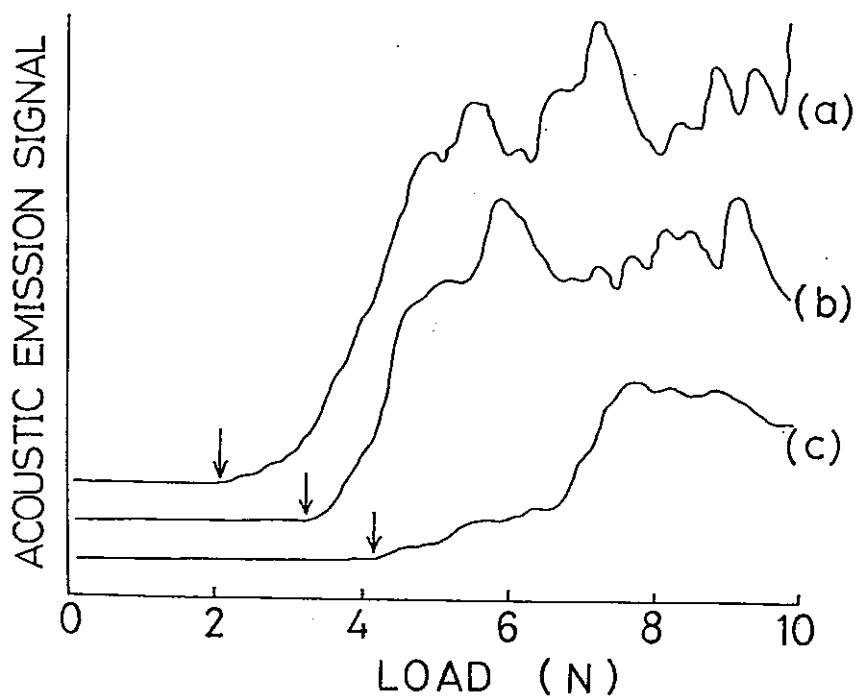


図5.6 N注入および未注入Al合金上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜のスクラッチ試験による密着性の評価 (矢印は臨界荷重 L_c を示す)

(a) 未注入+AlN薄膜 (AlN薄膜の膜厚はいずれも $1\mu\text{m}$)

(b) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜

(c) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜

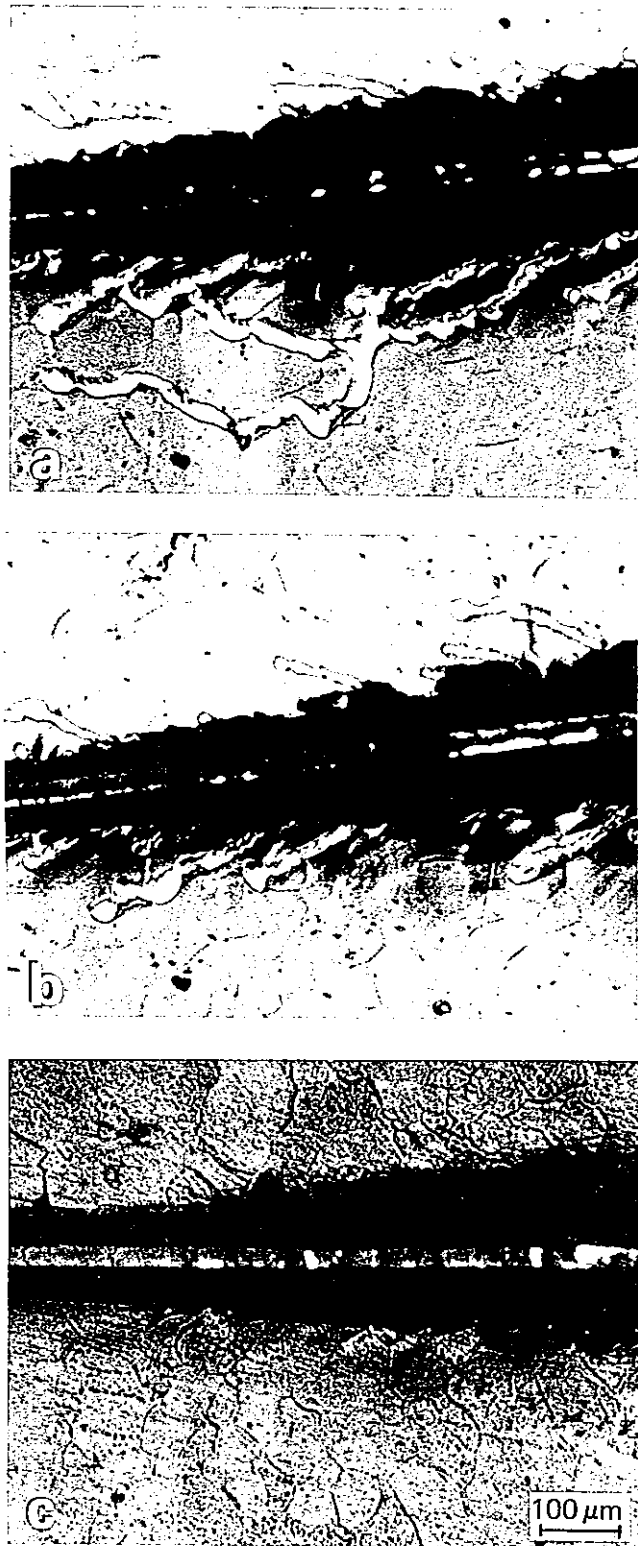


図5.7 N注入および未注入Al合金上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜のスクラッチ痕の光学顕微鏡観察

- (a) 未注入+AlN薄膜 (AlN薄膜の膜厚はいずれも $1\mu\text{m}$)
- (b) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜
- (c) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜

図5.7 は、このスクラッチ試験に対応して試料表面の痕跡状態を光学顕微鏡で観察した結果を示す。未注入基板の上にイオンプレーティングしたAlN膜の場合、図5.7 (a) の写真に示すようにスクラッチ痕跡に沿って剥離しているのが観察される。これに対し、(b)のN注入したAl基板の上に形成したAlN膜のスクラッチ痕を見ると剥離が減少し、 1×10^{18} ions/cm² のNを注入した(c)ではAlN膜の剥離は見られない。このように、Al基板へのN注入量の増加と共にスクラッチに対してAlN膜の剥離が少なくなり、注入条件によってはスクラッチに対して剥離がなくなる程密着性が向上するのが確認できた。

また、図5.7(a), (b) のスクラッチ痕跡の写真を見ると、 5×10^{17} ions/cm² のNを注入したAl基板では未注入Al基板と同様にスクラッチ痕跡に沿って剥離しているのが観察される。一般に、剥離の形態としては大きく分けて2つのタイプに別れる。1つは界面の密着力の低い場合にみられる adhesive な剥離で膜と基板より剥離するもので、他は密着力が膜形成粒子間の結合力より大きい場合にスクラッチのエッジより生じる cohesive な剥離（貝殻状）である。実際の試験では、これらの形態の混合として現れたり剥離形態も様々である。今回の結果では図5.7 をみる限り、剥離の形態としては前者によると思われる。

以上の結果から、N注入した基板を用いることによりAlN膜の耐剥離性が改善されることがスクラッチ試験から明かとなった。

3.2 硬度、耐摩耗性

機械的特性として、ダイナミック硬さ試験法による微小硬度の測定、およびエメリー紙を用いた摩耗試験による耐摩耗性の評価を実施した。

図5.8 は、ダイナミック超微小硬度計を用いて測定したイオンプレーティングによるAlN膜のダイナミック硬さを示す。試料はスクラッチ試験の場合と同様に、未注入およびN注入した基板を用い、AlN膜の膜厚は全て $1.0 \mu\text{m}$ で一定とした。

未注入のAl基板の上に形成したAlN膜の荷重-押し込み深さ曲線（図5.8(a)）と比較して、(b), (c)のN注入した基板の上のAlN膜のそれは、勾配が急で押し込み深さも浅くなっているのがわかる。これは、N注入によりAl基板が硬化された影響と考えられ、AlN膜のダイナミック硬さに及ぼすAl基板へのN注入の効果が確認された。

図5.9 は、往復運動平面摩耗試験機を用いて測定したイオンプレーティングによるAlN膜の摩耗特性を示す。試料は今までの試験に用いたものと同様とした。(a)の未注入のAl基板の上に形成したAlN膜と比較して、(b), (c)のN注入した基板の上のAlN膜の摩耗減量は少なく、特に摩耗初期の段階で明確な差が生じている。その後の摩耗

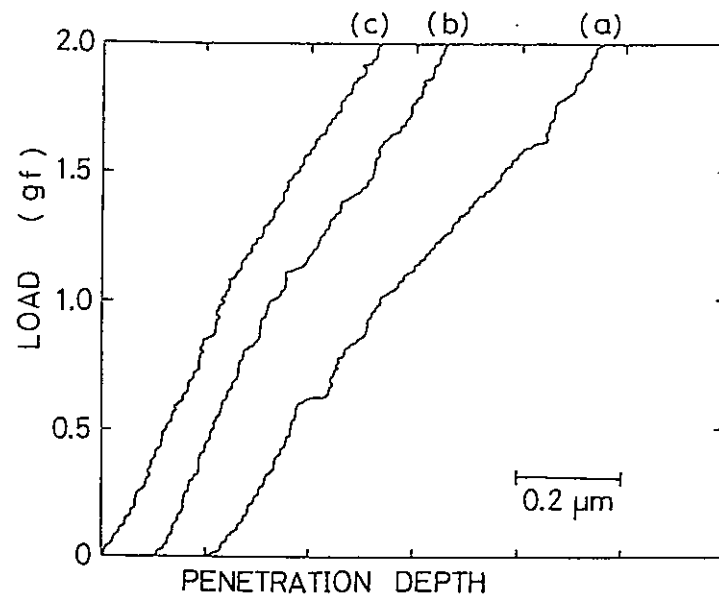


図5.8 N注入および未注入Al合金上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜のダイナミック超微小硬さ試験法による荷重—押し込み深さの関係
 (a) 未注入+AlN薄膜 (AlN薄膜の膜厚はいずれも $1\mu\text{m}$)
 (b) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) +AlN薄膜
 (c) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) +AlN薄膜

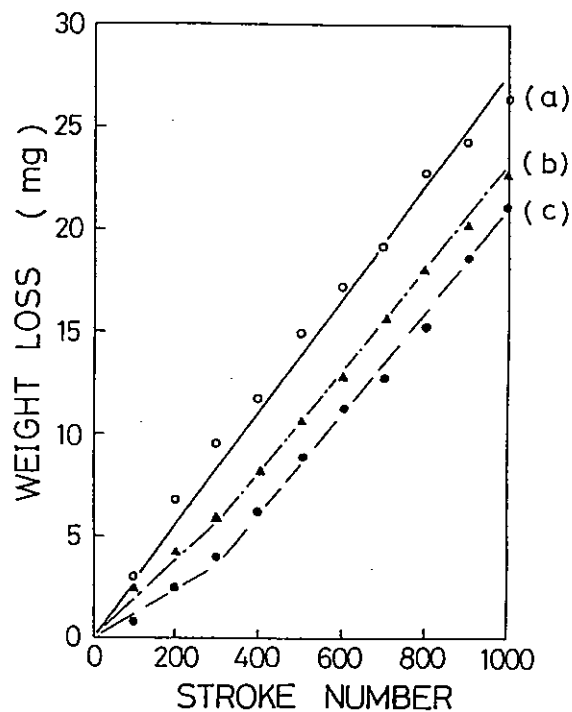


図5.9 N注入および未注入Al合金上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の往復運動平面摩耗試験による摩耗特性
 (a) 未注入+AlN 薄膜 (AlN薄膜の膜厚はいずれも $1\mu\text{m}$)
 (b) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) +AlN薄膜
 (c) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) +AlN薄膜

減量傾向は未注入基板とほぼ一致していることから、摩耗初期の段階では母材の影響や膜と母材の界面の影響を受けるが、その後はAlN膜本来の摩耗機構になったものと推定される。このように、Al基板へのN注入によりAlN膜の耐摩耗性は改善され、その効果は特に摩耗初期の段階で顕著になる。

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。第4章ですでに確認したように、Al基板にN注入することで、Al表層は6倍も硬化される。Al基板上にAlN膜を形成する場合、このN注入で硬化された基板を用いることで表面層の塑性変形が抑制され、その結果として耐摩耗性が向上したと考えられる。

3.3 電気的特性

図5.10 は、未注入およびN注入したAl基板上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の電流—電圧特性を示す。図中の(a), (c)は、AlN薄膜の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 、(b), (d)は $1.0\mu\text{m}$ である。

まず、試料(a), (b)の未注入Al基板上に形成したAlN薄膜の電流—電圧特性をみると、印加電圧が1.5V以下ではオーミックであるが、1.5Vを越えると(a)は絶縁破壊を起こしているのが観察される。(b)も(a)程ではないが、1.5Vを越えると急激な電流上昇が認められる。同様な結果は文献¹⁹⁾でも見られる。

次に、試料(c), (d)のN注入した試料上へ形成したAlN薄膜の電流—電圧特性をみると、絶縁耐圧が向上し、3Vまで絶縁破壊を起こさないことがわかる。これを未注入Al基板上に形成したAlN薄膜と比較すると、膜厚が半分でもN注入基板を利用した方が耐絶縁性は高くなる。

また、(d)より得られる抵抗率は約 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ である。これは、未注入に比べ2桁以上高い値を示している。

このように、AlN膜の電気的特性に及ぼすAl基板へのNイオン注入の影響は、AlN膜コーティングのみと比較して、その膜厚を約1/2に減少できる効果がある。すなわち、基板への前処理としてのNイオン注入は、その後のコーティング膜厚の薄膜化に有効であるといえる。

3.4 組成分布、結晶構造、赤外吸収スペクトルの分析

図5.11 は、N注入Al基板上にイオンプレーティングで作製したAlN薄膜の深さ方向の組成分布を分析した結果を示す。測定は、Arスパッタリングを併用したAESを用い

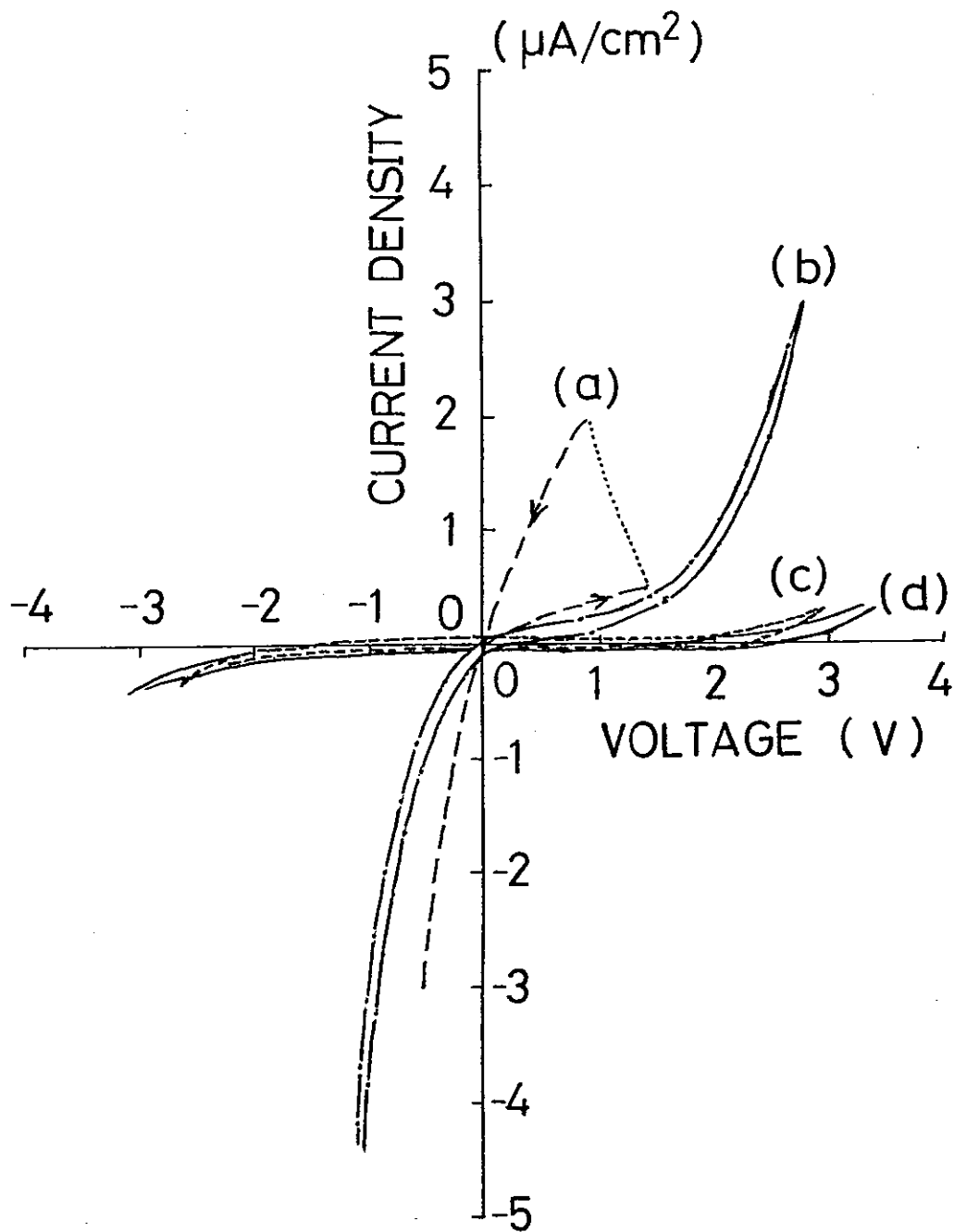


図5.10 N注入および未注入Al上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の電流－電圧特性

(a) 未注入+AlN薄膜 (膜厚: $0.5 \mu\text{m}$)

(b) 未注入+AlN薄膜 (膜厚: $1 \mu\text{m}$)

(c) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions}/\text{cm}^2$) + AlN薄膜 ($0.5 \mu\text{m}$)

(d) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions}/\text{cm}^2$) + AlN薄膜 ($1 \mu\text{m}$)

ている。この結果を見ると、イオンプレーティングにより形成された約 $0.5\mu\text{m}$ の AlN 膜がほぼ一様に分布しており、その直下には Al 基板中に注入された N が台形状に分布して AlN 層を形成している様子がわかる。このとき、N の注入層のために Al 基板と AlN 薄膜との界面が明瞭でなくなっている。すなわち、N 注入基板を用いた場合には、注入した N と AlN 膜中の N が界面付近で一種の原子混合を起こしたと等価にみなされ、これが界面の存在をなくしたと考えられる。

見方を変えると、Al 基板から AlN 膜へと $\text{Al}/(\text{Al}+\text{AlN})/\text{AlN}$ の系を有す材料が作成されているのがわかる。これは、基材から表層へと組成が傾斜したいわば傾斜組成膜とも考えられ、イオン注入＋イオンプレーティングで傾斜機能材料が形成されることが示唆される。

また、注入層と AlN 薄膜との界面には酸素が多く検出されているが、これは注入後の AlN 薄膜コーティングの際、一度大気に出した結果によると思われる。Ar イオンボンバードを行っているが、酸素は完全に除去されていない。

図 5.12 は、イオンプレーティングで作製した AlN 薄膜の X 線回折パターンを示す。膜厚は $0.7\mu\text{m}$ で、基板には N 注入の有無によって 2 種類用意した。

まず、未注入の Al 基板にイオンプレーティングした AlN 薄膜の X 線回折パターン (図 5.12 (a)) をみると、 $(0\ 0\ 2)$ に配向した AlN のピークが検出されている。c 軸配向した AlN 薄膜は、スパッタリング²⁰⁾～²³⁾ やイオンプレーティング²⁴⁾・²⁵⁾ においても作製されることが報告されているが、この場合の基板はほとんどがガラスである。本研究のように、アルミニウム基板を用いても同様に c 軸配向した AlN 薄膜が作製できることがわかる。

次に、この AlN 薄膜を同一条件で N 注入した Al 基板に形成した場合には、図 5.12 (b) に示すように AlN $(0\ 0\ 2)$ のピーク強度が (a) と比べて増大していることが認められる。すでに、Al への N イオン注入では c 軸配向した AlN が形成されることを確認しているから、これはイオン注入による AlN とその後のイオンプレーティングで形成した AlN 薄膜が重畳し、結果として AlN $(0\ 0\ 2)$ の配向性が促進されたと考えられる。

この場合に注目されるのは、イオンプレーティングで作製した AlN 薄膜の結晶性が、基板に依存せず c 軸配向性を示したことである。Al への N イオン注入では AlN が形成されるため、この基板上への AlN 膜の形成は AlN 基板上へ形成することと等価になる。従って、N イオン注入した Al 基板の表層に形成された AlN を種に、その後のイオンプレーティングによる AlN 膜はエピタキシャル成長したと考えられる。

このように、イオン注入とイオンプレーティング条件の最適化により、AlN の結晶方位を整合させることが可能である。

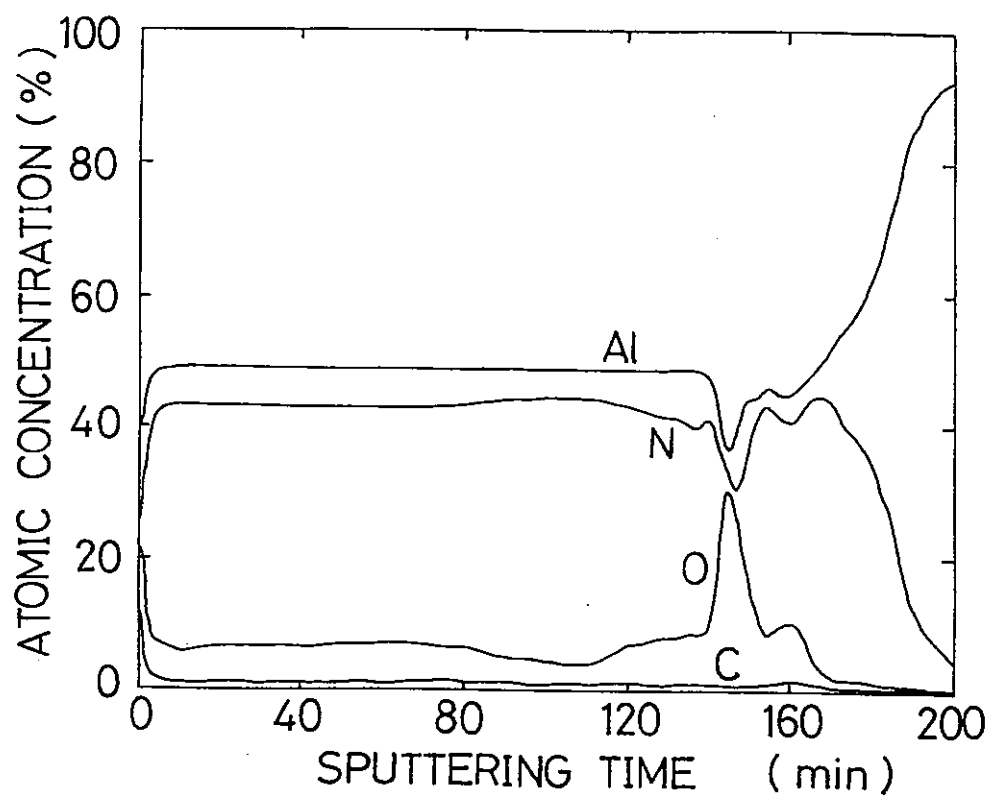


図5.11 N注入したAl基板の上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜のAESによる深さ方向の組成分布
N注入 (5×10^{17} N⁺ ions/cm²) + AlN薄膜 (0.5 μ m)

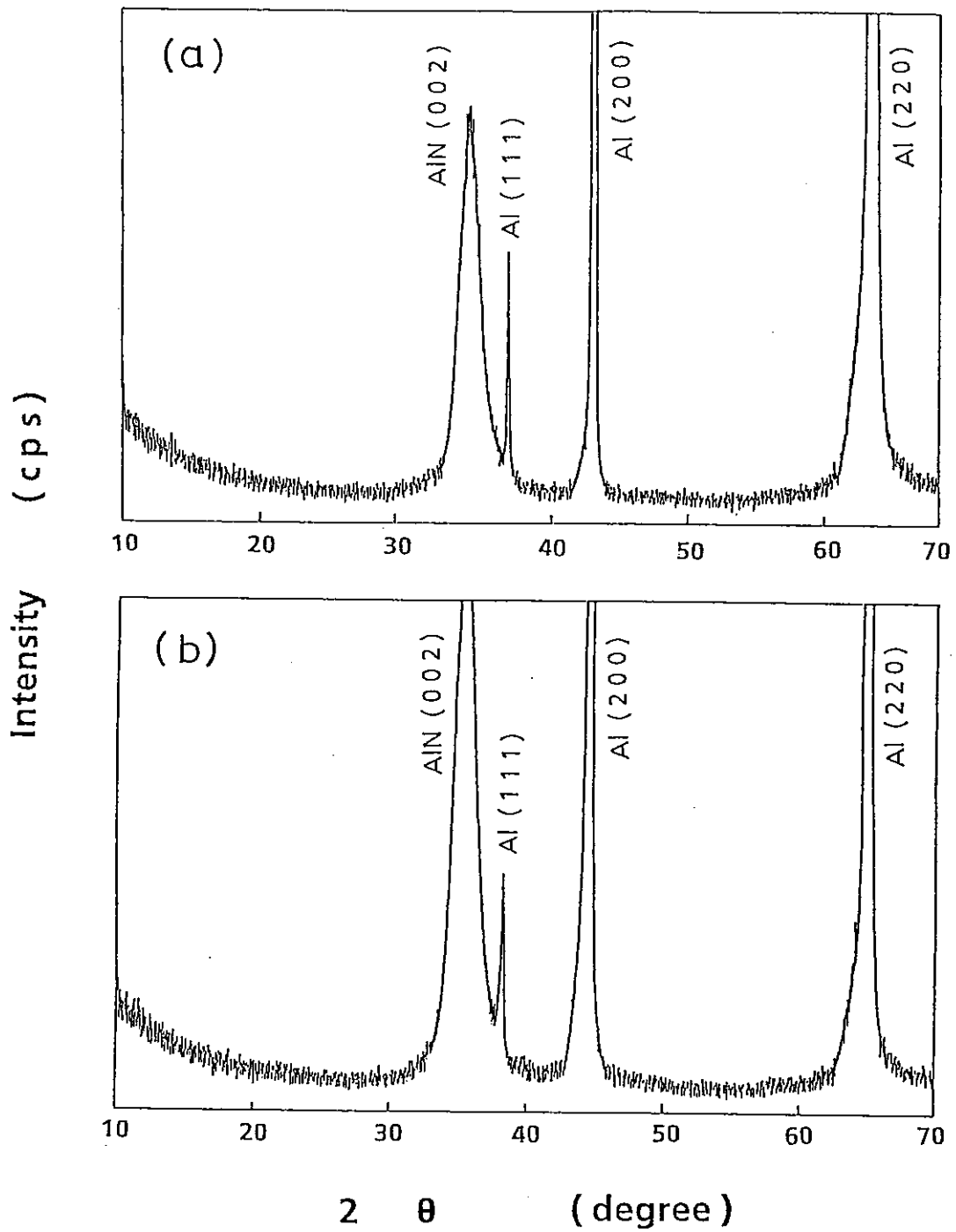


図5.12 N注入および未注入Al上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜のX線回折

(a) 未注入+AlN薄膜 (膜厚: $0.7 \mu\text{m}$)

(b) N注入 ($3 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜 (膜厚: $0.7 \mu\text{m}$)

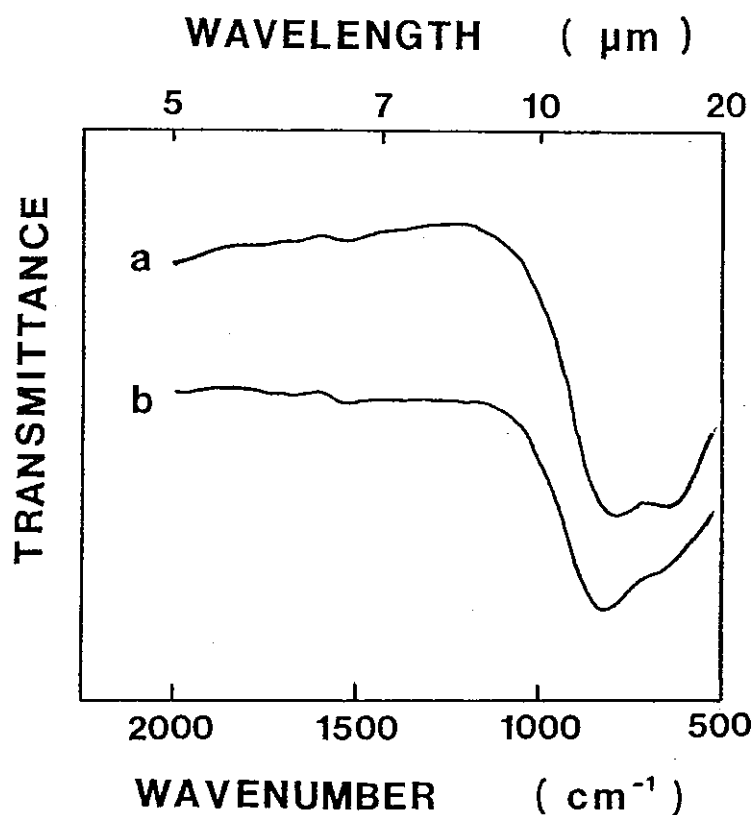


図5.13 N注入したAl基板上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の赤外吸収スペクトル

(a) N注入 ($5 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜 ($0.5 \mu\text{m}$)

(b) N注入 ($1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$) + AlN薄膜 ($1 \mu\text{m}$)

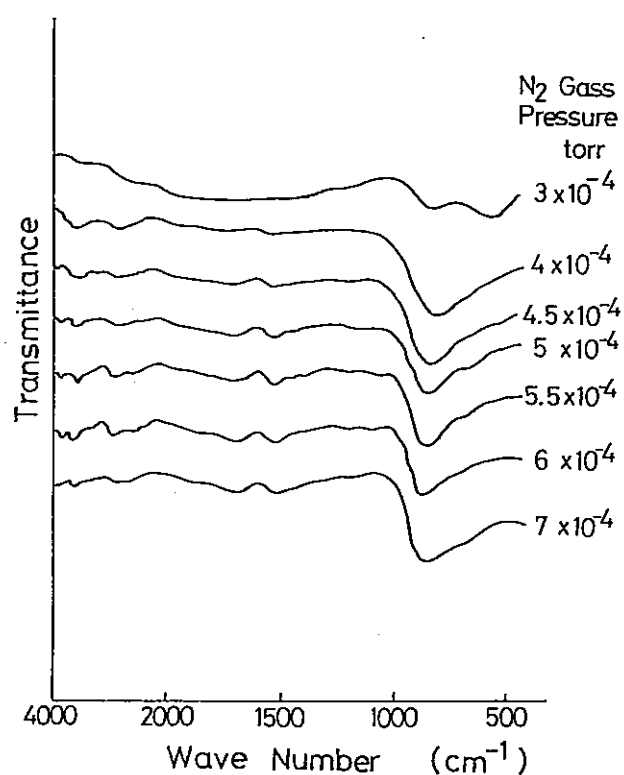


図5.14 Al基板上にイオンプレーティングで作製したAlN薄膜の赤外吸収スペクトル (N_2 ガス圧依存性)

図5.13 は、N注入Al基板上にイオンプレーティングで作製したAlN薄膜の赤外吸収スペクトルを示す。また、イオンプレーティングでAl基板上に作製したAlN薄膜の赤外吸収スペクトルを図5.14 に示す。

N注入量とAlN膜厚により2種類の試料を測定したが、両者とも図5.14 のAlN薄膜とほとんど同じピーク形状を示しているのがわかる。また、AlへのNイオン注入で作成したAlNの赤外吸収スペクトルと比較して、ピーク形状がブロードになっているのが観察される。これは、イオンプレーティングで作製したAlN薄膜によるもので、図5.11 の組成分布にみられるように、AlN膜中に酸素が混入した影響によると推定される。

第4節 考 察

本研究の結果、予めN注入したAl基板表面にAlN膜をイオンプレーティングすることにより、N注入なしの通常のAlN膜をイオンプレーティングした場合と比較して密着性、耐摩耗性、電気的特性などの各種特性が改善されることが明かとなった。

本節では、このような各種特性が改善した原因、および作製した材料の構造や組成の分析結果から薄膜コーティングの前処理としてのNイオン注入の効果を考察する。

4.1 密着性、耐摩耗性などの各種特性の改善

イオンビームミキシングや薄膜へのイオン照射により、薄膜と基板との密着力が向上することは従来から報告されている^{7), 26) ~ 30)}。本研究のように、イオン照射を薄膜コーティングの前処理として応用した場合においても、密着性の改善に効果があることがわかった。まず、この原因について考察する。

一般に、薄膜の密着力（付着力）は基板の清浄度、清浄化方法、成膜方法、薄膜の内部応力によって左右される。密着力を大きくする手段として、次のことが考えられる。

- (1) 成膜中に基板を加熱する
- (2) 清浄化方法を最適化する
- (3) 基板と薄膜との間に中間層をつくる

基板温度の上昇が密着性を高めることはよく知られている。基板温度を上げるとは清浄化に有利なこともあるが、基板の本来の特性を変化させたり、基板と皮膜との反応や、表面性状・組織の変化、寸法変化なども考慮する必要がある³¹⁾。本研究では室温で成膜したため、基板加熱の影響は検討していない。

薄膜形成においては基板の前処理が重要な役割を果たすことは周知の事実である。薄膜形成前の基板表面の清浄さは、薄膜と基板を含めた材料特性に大きく影響を及ぼす。そこで、成膜前に基板表面をイオンボンバード等でクリーニングすることで密着性を改善することが行われている。これは次のように考えられる。

付着エネルギー U_a は被膜および基板の表面自由エネルギーをそれぞれ γ_f および γ_s 、被膜と基板との界面自由エネルギーを γ_{sf} とすると、

$$U_a = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{sf}$$

と表される³²⁾。また、 γ_{sf} を考慮しないときは近似的に

$$U_a = 2(\gamma_f \gamma_s)^{1/2}$$

で与えられる³³⁾。

基板表面は付着水分の吸着やその他の汚染によって本来の γ_s よりかなり低い状態にあるが、イオンボンバードによって基板表面が清浄化されると、 γ_s が高くなり密着力を高めるのに寄与する。このように、イオンボンバードやイオン源を用いたプレクリーニングには清浄化の効果がある。

また、基板と皮膜との間に中間層を挿入することは γ_{sf} を下げることに相当し、密着性改善に効果がある。例えば、チタン窒化物 (TiN) を被覆する際に予め基板と皮膜との中間層として Ti を被覆することは一般によく行われていることである。この Ti 中間層はまた、皮膜—基板界面における応力を緩和する効果がある³⁴⁾。

本研究では、N イオン注入で生成した皮膜—基板界面間の AlN 層はこの中間層に相当し、これが基板と皮膜の界面自由エネルギー γ_{sf} を下げると共に、皮膜—基板界面における内部応力を緩和することにより密着性が高まったものと考えられる。

密着性と共にイオンプレーティング AlN 層の耐摩耗性が向上したが、次にこの原因について考察する。

図5.9 の摩耗試験結果によると、Al 基板への N 注入量が多い程 AlN 膜の初期摩耗量が低下していた。これは、Al 基板の表面硬度に関係していることを示している。すでに第4章で示したように、N 注入量の増加と共に Al 表面の硬度は上昇する。従って、AlN 膜の耐摩耗性の向上は、窒素イオン注入により形成された AlN 窒化物層が Al 基板の表面硬化を起こし、その結果として初期摩耗率が低下したと考えられる。

4.2 作製した材料の組成・構造

本研究の結果、N注入した基板上へコーティングしたAlN膜の方が従来のAlN膜よりも優れた特性を示すことが明らかになったが、これらの各種特性の改善には改質されたAlN薄膜の組成や構造にも起因していると考えられる。

図5.11 のAESによるAlとNの組成分布をみると、Al基板とAlN膜との界面には鋭い界面が存在していない。このような基板表層の界面の無い状態は、AlNコーティング膜の前処理としてAl基板にN注入したことによるもので、この結果は密着性が向上した原因にもなっていると考えられる。従って、本研究による手法は界面の無い薄膜形成に適していると思われる。

通常のイオンプレーティングにおいては、Arイオンによるボンバード処理が施され、表面をスパッタクリーニングしてから薄膜が形成される。これに対し、本研究ではArイオンの代わりにNイオンビームを用いることにより、表面浄化のみならず表層に新しく形成される準安定化合物を利用している。

この現象を薄膜形成技術の立場からみると、薄膜コーティングにおける前処理法として、不活性ガスイオンビーム照射よりも活性ガスイオンビーム照射の方が望ましいことを示している。

同様な結果は、超硬チップへTiN被覆する前のイオン照射においても報告されており、Nイオン照射の方がArイオンに比べて改善の程度が大きいことが示されている³⁾。5)。どちらのイオン照射も清浄効果と表面に微細な肌あれを生じさせる効果とが改善の理由としているが、イオン種の違いによる効果の相違の原因は不明である。

また、高濃度イオン注入ではNは台形状の分布となるが、その分布の裾野はAlに対して組成が連続的に傾斜した分布となっている。これはイオン注入の特徴であり、これを利用すると、Al母材からAlN膜へと組成が連続的に傾斜した傾斜組成材料が作製されることが考えられる。実際、本研究で作製した材料は微小硬度、電気抵抗などは膜の厚さ方向に沿って変化しており、機能傾斜膜であることを示している。

傾斜機能材料 (Functionally Gradient Materials; FGM) とは、例えば耐熱性耐腐食性セラミックスを一方の表面に、他方に高靱性、高熱伝導性金属を配置し、中間部を傾斜組成化することによって熱膨張差に起因する熱応力を緩和しつつ、両者の機能を一体化するような新しい複合材料をいう³⁶⁾。

AlからAlNへと連続的に組成・構造を傾斜させた傾斜機能材料ができれば、Alの高い熱伝導率を保持したままでAlN面での電気絶縁性も確保され、電子材料としても期待される。さらに、このようにして作製された材料は金属とセラミックスの間の熱応力発生緩和にも有効である。

Inoueら³⁷⁾は、PVD法のひとつである反応性スパッタリング法によって Al-AlN系傾斜機能材料を形成しており、結晶構造・組成が傾斜した薄膜が作製できることを明かにしている。この場合、薄膜作製時に窒素分圧の制御を行っている。しかし、本研究ではイオン注入固有の特徴であるガウス分布を利用しているので、成膜条件の制御など特に必要としない。

このように、イオンプレーティングなどによる薄膜コーティングの前処理としてイオン注入を応用すれば、傾斜機能材料が作製できることが示唆される。その結果、密着強度、耐摩耗性、電気的特性などに優れた表面処理が可能である。

さらに、本研究結果を接合の立場から考えると、金属表面にセラミックスなどの構成元素層が組成傾斜的に形成できているので、本来結合形態の違う金属とセラミックスの接合がセラミックスとセラミックスの接合になりうることを示唆している。すなわち、前処理としてのイオン注入による金属表層のセラミックス化は、金属-セラミックス接合をセラミックス-セラミックス接合に変える役割を果たすといえる。

本来、ヤング率、熱膨張係数、融点など物理的特性が大きく異なる金属とセラミックスを問題なく接合することは原理的に考えて不可能である。たとえ、両者の間に接合が成立したとしても、熱サイクルなどの厳しい状態におかれると、熱膨張係数の差から熱応力が生じるし、元素拡散が生じ、界面に好ましくない性質の化合物が生成するとか、金属の組成変化をもたらし、場合により亀裂が発生する危険に至る。しかし、本研究の手法を用いると、金属-セラミックス接合を金属からセラミックスへの傾斜機能材料として作製することが可能で、金属の靱性、電気・熱の伝導性とセラミックスの耐熱、絶縁、誘電特性、耐摩耗性を組み合わせることにより、単独ではもち得ない特性をもつため、多方面の要請に広く対応できるものと期待される。

次に、図5.12のX線回折による結晶構造の分析結果によると、Nイオン注入したAl基板上にコーティングしたAlN膜はエピタキシャル成長することが示された。これは、Nイオン注入でAl表層に形成されたAlN層がAlN膜形成における一種の「種」の役割を果たし、エピタキシャル成長が促進されたと考えられる。

以上の実験結果は、形成する薄膜と同じ物質を予め基板表面に作製する方法であるので物理化学的に当然と思えるが、この種の薄膜形成は実用的には限定されており、数少ない例の一つであると考えられる。むしろ、異種物質上へのコーティングの方が実用的には大多数をしめている。

いずれにせよ、金属とセラミックスの結晶学的な整合性は、金属とセラミックス

を接合する上でも重要な因子であり，界面の結合力の増大，密着性改善の要因にもなっていると考えられる．本研究のようにイオン注入により金属表層をセラミックス化することは，金属基板と結晶学的に整合性がよく保たれた皮膜を形成し，接合強度・密着力を増大する方法としても意義があると思われる．

第5節 結 言

本章では，薄膜形成の前処理としてのNイオン注入の効果を検討した．すなわち，Al基板上にイオンプレーティングで作製したAlN膜と，予めNイオンを注入したAl基板上にイオンプレーティングしたAlN膜の密着性，硬度，耐摩耗性，電気的特性などを比較することで，各種特性に及ぼすNイオン注入の効果を評価した．さらに，この効果を明らかにするため，組成分布，結晶構造などの分析も行った．本章で得られた結果を以下に示す．

- (1) AlN薄膜の密着性に及ぼすAl基板へのNイオン注入の効果を評価するために，スクラッチ試験による剥離テストを行った．その結果，未注入基板上的AlN膜と比較して，N注入したAl基板上に形成したAlN膜のスクラッチによる臨界荷重 L_c はN注入量とともに増加し， 1×10^{18} ions/cm² のN注入した基板上的AlN膜では L_c がおよそ2倍となる．また，AE信号の発生強度も未注入基板に比べ減少し，波形も小さくなる．
- (2) このときのスクラッチ痕跡状態を光学顕微鏡で観察すると，未注入基板上的AlN膜はスクラッチ痕跡に沿って剥離するが，N注入したAl基板上に形成したAlN膜では剥離が減少し， 1×10^{18} ions/cm² のN注入の場合剥離は見られない．また，剥離の形態としては膜と基板より剥離する adhesive な剥離であるとみなされる．
- (3) このように密着性が改善された原因は，Nイオン注入で生成したAl基板中のAlN層が皮膜—基板間の界面の存在をなくすと共にこれが中間層の役割を果たし，基板と皮膜の界面自由エネルギー γ_{si} を下げ，また，皮膜—基板界面における内部応力をも緩和した結果によると考えられる．

- (4) ダイナミック硬さ試験法により荷重—押し込み深さ曲線を測定した結果、N注入したAl基板上に形成したAlN膜の押し込み深さは未注入Al基板上のAlN膜より浅く、ダイナミック硬さに及ぼすAl基板へのN注入の効果が確認された。
- (5) 往復運動平面摩耗試験機を用いて耐摩耗性を評価した結果、N注入したAl基板上のAlN膜の摩耗減量はN注入量とともに少なくなる。この傾向は、特に摩耗初期の段階で顕著である。この原因は、Al基板へのNイオン注入によりAl基板の表面硬さが上昇した結果によると考えられる。
- (6) 電気的特性として電流—電圧特性を測定した結果、N注入したAl基板上に形成したAlN膜の絶縁破壊電圧は3Vで、これは未注入Al基板上のAlN膜の2倍である。また、抵抗率も未注入に比べ2桁以上高い約 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である。
- さらに、AlN膜の電気的特性に及ぼすAl基板へのNイオン注入の影響は、コーティングするAlN膜の膜厚を約1/2に減少できる効果があり、コーティング膜厚の薄膜化に有効であることがわかった。
- (7) N注入したAl基板上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の深さ方向の組成分布をArスパッタリングを併用したAESで分析した結果、注入したNとAlN膜中のNが界面付近で一種の原子混合を起こしたようになり、Al基板とAlN薄膜との界面には鋭い界面が存在しないことが確認された。これは、Al基板からAlN膜へと組成が傾斜したいわゆる傾斜機能材料の創製を示唆するものである。
- (8) この材料の結晶構造をX線回折で分析した結果、イオンプレーティングで作製したAlN膜はNイオン注入でAl基板表層に形成されたAlNと同じ方位で結晶成長することがわかった。すなわち、前処理としてのAl基板へのNイオン注入はAlN膜のc軸配向性を促進させる種の効果があると考えられる。
- (9) この材料の赤外吸収スペクトルを測定した結果、AlへのNイオン注入で作成したAlNの赤外吸収スペクトルと比較してピーク形状がブロードであった。これは、イオンプレーティングで作製したAlN膜中の酸素の混入による影響と推定される。

以上の結果、Al基板上にイオンプレーティングでAlN膜とを形成させるとき、予めAl基板にNイオンを注入することにより、AlN膜の機械的、電気的特性が改善されることが明かとなった。これは、薄膜形成の前処理としてのNイオン注入の効果によるもので、本手法が有効であることを示唆する。

特に、本研究のように形成する薄膜と同じ物質を予め基板表面に作製する方法は、Al-AlN系傾斜機能材料の新創製法となるばかりでなく、金属とセラミックスの接合の立場から意義があり、工業的にも利用価値があると考えられる。

本研究結果の意義を以下に示す。

(1) イオンビームと薄膜形成との関わりから

イオンビームミキシングは固体表面上に形成した薄膜にイオン照射する方法であるが、照射イオンが薄膜原子と固体材料原子とを混合するためには、固体表面上の薄膜の厚さは基板に到達するまでのイオンの飛程以下（およそ $1\mu\text{m}$ 以下）でなければならない。これに対し、本研究の場合は固体表面上にイオン照射を行ってから薄膜形成を行うので形成する膜厚に制限はない。従って、表面硬化した基材上に $1\mu\text{m}$ 以上のコーティング膜を形成することが可能となる。ただし、本研究の電気的特性の結果で示したように、前処理としての基板へのイオン照射はその後のコーティング膜の薄膜化に寄与する。

(2) 薄膜形成技術の立場から

通常、イオンプレーティングなどによる薄膜コーティングにおいては被覆前に Ar イオンによる基板のスパッタクリーニングが施されている。本研究では、Ar イオンの代わりに、N イオンビームを用いることにより表面浄化のみならず表層に新しく形成される準安定化合物を利用して、鋭い界面の存在をなくす。従って、界面の無い薄膜形成を行うためには、不活性ガスイオンビーム照射よりも活性ガスイオンビーム照射の方が望ましいことが示唆される。

(3) 金属とセラミックスの接合の立場から

金属基板上への硬質セラミックス皮膜の形成などの場合のように、金属とセラミックスを接合させる場合、金属表面を予めイオン注入でセラミックス化することで金属とセラミックスの接合はセラミックスとセラミックスの接合になり容易になる。このとき、イオン注入の特徴である注入イオン分布を利用すれば、金属からセラミックスへ組成が傾斜した傾斜機能材料の創製が可能となる。これは、Al-AlN 系傾斜機能材料の新しい作製法として、イオン注入とイオンプレーティングの複合技術が有効であり新しい表面改質となり得ることを示唆する。

(4) 結晶成長の立場から

形成する薄膜と同じ物質を予め基板表面に作製する場合、両者の結晶方位を整合させることにより、エピタキシャル成長が促進される。本研究の場合のように、イオンプレーティングで作製した AlN 膜は N イオン注入で Al 基板表層に形成された AlN を種にエピタキシャル成長し、基板との整合性のよい皮膜が形成できる。これは、界面の結合力が増大し、接合強度・密着力の向上に貢献する。

第5章の参考文献

- 1) 表面技術協会編：『PVD・CVD皮膜の基礎と応用』，槇書店(1994)
- 2) 金原： "PVD, CVD膜の付着性，密着性"，金属表面技術，37 (1986) 469.
- 3) 岩木正哉： "イオン注入による表面改質"，応用物理，53 (1984) 700.
- 4) 佐藤 守，藤本文範： "イオン注入と蒸着の併用による改質と薄膜形成"，真空，26 (1983) 287.
- 5) T. Miyano and H. Kitamura: Surf. Coat. Technol., 65 (1994) 179.
- 6) B. X. Liu: "ION MIKING AND METALLIC ALLOY PHASE FORMATION", phys. stat. sol., (a) 94 (1986) 11.
- 7) K. R. Padmanabhan, and Y. F. Hsieh: "Modifications to the microhardness, adhesion, and resistivity of sputtered TiN films by ion implantation", J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983) 279.
- 8) G. Auner, Y. F. Hsieh, K. R. Padmanabhan, J. Chevallier and G. Sorensen: "EFFECT OF ION IMPLANTATION ON THIN HARD COATING", Thin Solid Films, 107 (1983) 191.
- 9) 齊藤一男，武井 厚，土佐正弘，吉原一紘，岩木正哉，新居和嘉： "Tiイオン注入した純鉄および鉄基合金表面の微細構造と炭化チタンコーティング膜との密着性"，日本金属学会誌，53 (1989) 393.
- 10) 齊藤一男，岩木正哉，広畑優子，山科俊郎，矢部勝正，鈴木正昭，新居和嘉： "Nイオン注入したSUS304鋼と炭化チタンコーティング膜の密着性"，日本金属学会誌，53 (1989) 880.
- 11) 藤花隆宣，桑原鉄夫，岩木正哉： "鉄鋼の機械的性質に及ぼすイオン注入効果"，第1回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集，(1985) p. 75
- 12) V. I. Dimitrova: "SURFACE MODIFICATION IN NITROGEN AND BORON-ION IMPLANTED P18 HIGH-SPEED STEEL WITH TiN COATING", Thin Solid Films, 261 (1995) 209.
- 13) 宮川行雄，鹿島秀之： "イオン注入によるステンレス鋼のトライボロジ的改質"，トライボロジスト，37 (1992) 421.
- 14) Y. Murayama, K. Kashiwagi and M. Kikuchi: "Aluminum nitride films by rf reactive ion-plating", J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 796.
- 15) J. E. Green, J. Woodhouse, and M. Pestes: "A technique for detecting critical loads in the scratch test for film adhesion", Rev. Sci. Instrum., 45 (1974) 747.
- 16) M. Laugier: "THE DEVELOPMENT OF THE SCRATCH TEST TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF THE ADHESION OF COATINGS", Thin Solid Films, 76 (1981) 289.
- 17) A. J. Perry: "SCRATCH ADHESION TESTING OF HARD COATINGS", Thin Solid Films, 107 (1983) 167.
- 18) JIS H 8682-1993
- 19) D. Mangalaraj, M. Radhakrishnan, C. Balasubramanian, and A. R. Kasilingam: "Current-voltage characteristics of aluminium nitride films formed by RF glow discharge", J. Phys. D :Appl. Phys., 13 (1980) L101.
- 20) F. Takeda and T. Hata: "LOW TEMPERATURE DEPOSITION OF ORIENTED C-AXIS AlN FILMS ON GLASS SUBSTRATES BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING", Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) 1001
- 21) 松岡茂登，星 陽一，直江正彦： "反応性スパッタ法によるc軸配向AlN膜の高速形成"，電子通信学会論文誌，J68-C (1985) 548.
- 22) L. Xinjiao, X. Zechuan, H. Ziyu, C. Huazhe, S. Wuda, C. Zhongcai, Z. Feng, and W. Enguang: "ON THE PROPERTIES OF AlN THIN FILMS GROWN BY LOW TEMPERATURE REACTIVE R. F. SPUTTERING", Thin Solid Films, 139 (1986) 261.
- 23) F. S. Ohuchi, and P. E. Russell: "AlN thin films with controlled crystallographic orientations and their microstructure", J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 1630.
- 24) 桑野三郎，杉山匡宏，渋谷佳男，大竹輝徳，沖 猛雄： "反応性イオンプレーティング法による窒化アルミニウム皮膜形成に及ぼす窒素ガス圧およびイオン化電流の影響"，金属表面技術，38 (1987) 228.
- 25) 大竹輝徳，真野 毅，桑野三郎，沖 猛雄： "反応性イオンプレーティングによる配向性窒化アルミニウム薄膜の形成"，表面技術，42 (1991) 535.
- 26) J. E. Griffith, Y. Qiu and T. A. Tombrello: "ION-BEAM-ENHANCED ADHESION IN THE ELECTRONIC STOPPING REGION", Nucl. Instr. and Meth., 198 (1982) 607.
- 27) J. E. E. Baglin and G. J. Clark: "ION BEAM BONDING OF THIN FILMS", Nucl. Instr. and Meth.,

B7/8 (1985) 881.

- 28) A.A. Galuska, J.C. Uht, P.M. Adams, and J.M. Coggi: "ION MIXING OF Al_2O_3 AND Al FILMS ON SiO_2 ", J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 185.
- 29) A.A. Galuska: "MECHANISMS OF ADHESION ENHANCEMENT USING REACTIVE ION MIXING", Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991) 487.
- 30) J.E.E. Baglin: "ION BEAM ENHANCEMENT OF METAL-INSULATOR ADHESION", Nucl. Instr. and Meth., B65 (1992) 119.
- 31) 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, 46 (1982) 963.
- 32) 金原, 馬場, 表面技術, 41 (1990) 485.
- 33) F.N. Fowkes, J. Adhesion Sci. Technol., 1 (1987) 7.
- 34) C.C. Cheng, A. Erdemir and G.R. Fenske, Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989) 365.
- 35) 橘高博之, 福谷和彦, 森谷正晴, 後藤真一, 長嶋勝信, 材料とプロセス, 2 (1989) 1640.
- 36) 新野正之: "複素化技術による傾斜機能材料の設計", 機能材料, No.10 (1987) 31.
- 37) 井上尚三, 内田 仁, 徳永洋一, 小寺澤 啓司: "高周波反応性スパッタリング法によって作製したAlN薄膜の構造と組成", 日本金属学会誌, 56 (1992) 558.

第6章 イオン注入した Al の熱処理と イオンビームによるアニーリング

本章では Al への N, あるいは O イオン注入で作製した AlN, あるいは Al_2O_3 化合物層の熱的安定性を評価するため, 注入後 300°Cまで熱処理を行った結果を示す. また, イオンビームによるアニーリングでは, イオンビームを熱源として応用した場合の効果を述べる.

第1節 イオン注入した Al の熱処理

1.1 緒言

イオン注入法では高エネルギーのイオンビームが固体に照射されるが, そのエネルギーは固体結晶中の原子変位エネルギーよりはるかに大きいので, 結晶中には数多くの格子欠陥が発生する. 例えば, Siへのイオン注入の場合には, 注入層には多量の照射損傷が発生して格子欠陥として残留する. これをを取り除き結晶性の回復をはかると同時に, 注入された不純物を格子点に置換するため熱処理(いわゆるアニーリング)が必要不可欠である¹⁾. また, イオン注入によって生じたアモルファス層が, その後の熱処理によってエピタキシャルに結晶化することは良く知られている^{2)~4)}. このような半導体へのイオン注入では, 通常イオン注入とその後の熱処理を併用した技術として認識されている.

金属へのイオン注入の場合も, 半導体と同様に熱処理により結晶化する. Pavlovら⁵⁾は Al膜へ40keVの P^+ , As^+ 注入で形成された非晶質の AlP, AlAs は, 300°Cの熱処理で結晶化すると報告している. しかし, アニーリングを金属のイオン注入層に応用した場合は, 半導体で問題となる結晶化よりはむしろ注入イオンを内部に拡散し, 注入原子の拡散再分布による改質層の拡大が主目的となる. これにより, トライボロジー特性の改善が図られている. 例えば, 工具鋼にNおよびB注入後, 200~300°Cで熱処理すると耐摩耗性が著しく改善される⁶⁾. また, N注入した鋼材を熱処理することで硬度が増加したり⁷⁾, 硬化層が拡大される⁸⁾ことが報告されている.

また、イオン注入によって形成された化合物層は一般に非平衡状態にあり、これらの化合物層は熱処理により構造や特性が変化すると考えられる。そのため、注入層のアニールによる振舞いは実用上重要な問題の一つである。しかしながら、熱処理により誘起される注入イオンの再分布や注入層の構造変化に関する研究はわずかで、ほとんど明らかにされていないのが現状である⁹⁾。

そこで本節では、金属へのイオン注入で作製した化合物層の熱的安定性を目的として熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価した。

1.2 実験

1.2.1 試料の作成

イオン注入に用いた試料は、純度99.99%の圧延した厚さ1mmの日本軽金属製純Al多結晶板である。試料の大きさは約 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ とした。前処理として、アセトン及びトリクロロエチレン中での超音波洗浄を行った。

イオン注入は、理化学研究所の RIKEN 200kV Low Current Implanter を用いて行った。このときの注入条件は以下の通りである。

表6.1 イオン注入条件

イオン種	加速エネルギー	注入量
N_2^+	50 keV	$2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$
	100 keV	$2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
O_2^+	150 keV	$2 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$
	150 keV	$4 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$

1.2.2 評価方法

注入後の熱処理は、真空中で行った。このときの条件は以下の通りである。

表6.2 熱処理条件

雰囲気	: 真空中 (1×10^{-5} torr)
温度	: 100°C, 200°C, 300°C
時間	: 2h

熱処理による組成分布，結合状態，結晶構造の変化を調べるために，熱処理前後の AES による深さ方向の組成分布，および赤外分光によるスペクトルの測定，さらに XRD による結晶構造の解析を行った．測定条件等は，全て従来同様である．

1.3 結果

1.3.1 組成分布

図6.1～2 は，Nイオン注入したAlを300°C，2時間熱処理した場合の組成分布の変化をAESで測定した結果を示す．いずれの場合も熱処理後のNの組成は注入後と比較して低下している．また，図6.1 の50keVではNの侵入深さが内部まで広がっているのに対し，図6.2 の100keVでは逆に浅くなっているのが観察される．

この結果は，Bイオン注入したAlの熱処理後の挙動と類似している．すなわち，R. G. Vardiman¹⁰⁾ は Alに 3×10^{17} B⁺/cm² のBを注入後， 2×10^{-9} torr の高真空中で525°C，1h の熱処理を行い，AESで深さ方向の分布を測定した．その結果によると，Bの分布は基本的には変わらないが，わずかにBの濃度が低下し，ピーク幅も広がる傾向を示した．しかし，Kidoら¹¹⁾ の研究では 700-800keV の $^{15}\text{N}_2^+$ を 8×10^{16} - 1.2×10^{18} ions/cm² の範囲でAlに注入した後，400°C以上でアニーリングしたがNの分布に顕著な変化はなかったと報告している．

同様に，図6.3～4 は Oイオン注入したAlを熱処理した場合の組成分布の変化をAESで測定した結果を示す．この場合は，N注入の際に見られた濃度の低下もほとんど見られない．Oの分布に変化はないが，図6.4 では熱処理後のOの分布が均一になると同時に広がっているのがわかる．

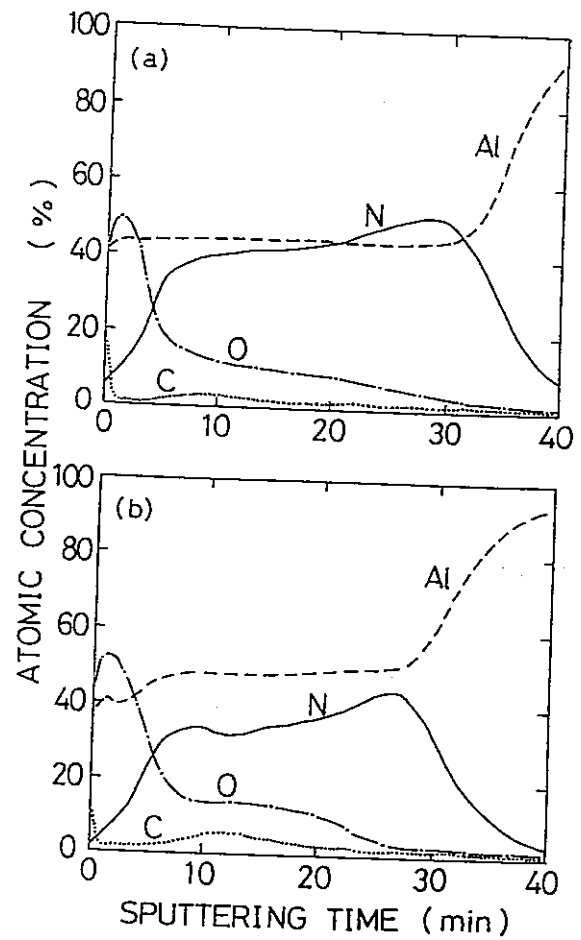
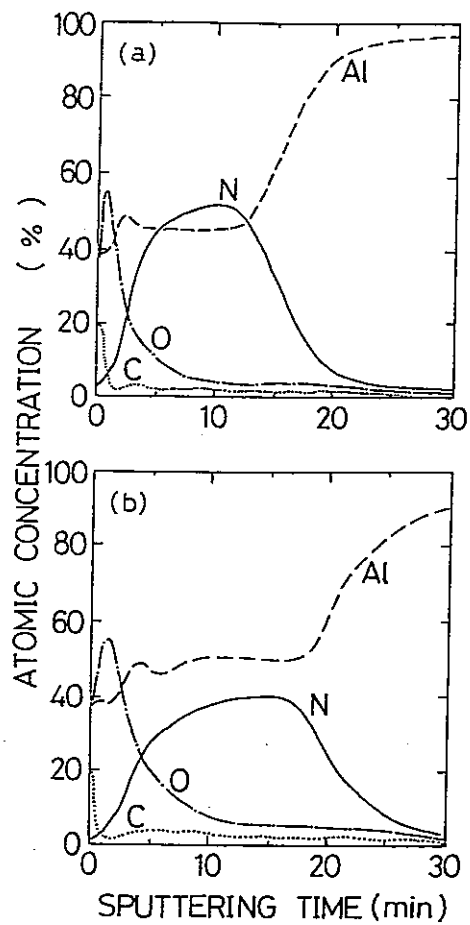


図6.1 AESで測定した熱処理前後のNの組成分布の変化（上図左）
 （加速エネルギー：50keV，注入量： 2×10^{17} N⁺ ions/cm²）
 (a) as implanted
 (b) 300°C，2H の熱処理後

図6.2 AESで測定した熱処理前後のNの組成分布の変化（上図右）
 （加速エネルギー：100keV，注入量： 2×10^{18} N⁺ ions/cm²）
 (a) as implanted
 (b) 300°C，2H の熱処理後

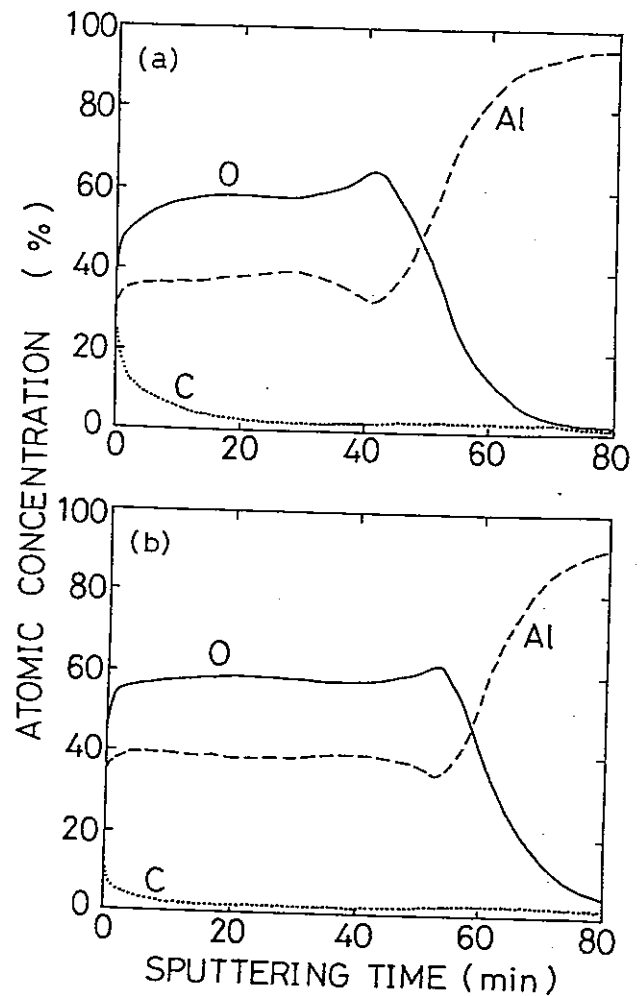
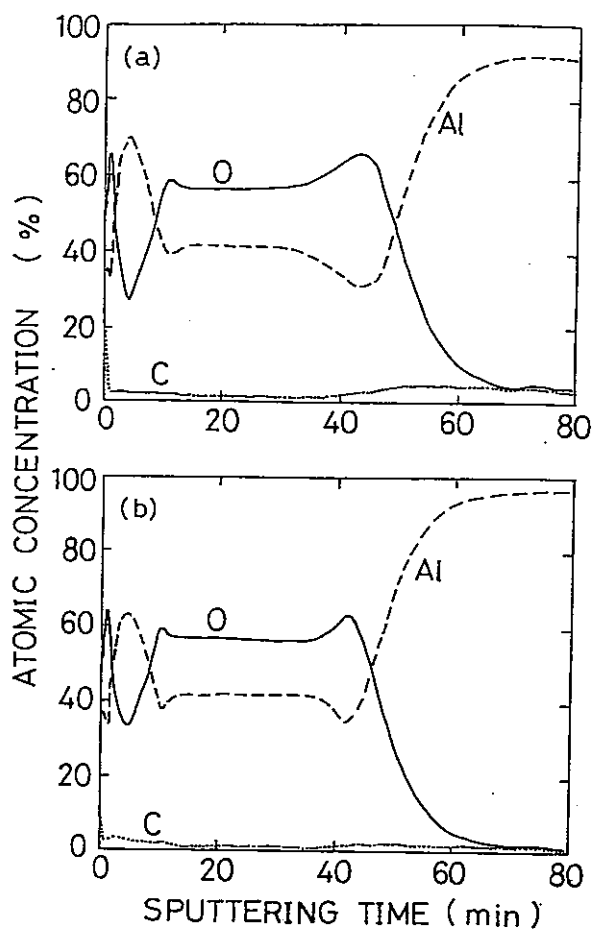


図6.3 AESで測定した熱処理前後のOの組成分布の変化（上図左）
 （加速エネルギー：150keV，注入量： 2×10^{18} O^+ ions/cm²）
 (a) as implanted
 (b) 300℃，2H の熱処理後

図6.4 AESで測定した熱処理前後のOの組成分布の変化（上図右）
 （加速エネルギー：150keV，注入量： 4×10^{18} O^+ ions/cm²）
 (a) as implanted
 (b) 300℃，2H の熱処理後

1.3.2 赤外分光

図6.5~8 は、100keV の N_2^+ イオンを $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$ ions/cm² 注入した Al 表層の赤外吸収スペクトルの熱処理による変化を示す。

いずれの注入量に対しても、熱処理することにより Al-N の吸収ピークが鋭くなっていく様子が観察される。

熱処理の温度依存性を見ると、200℃の場合に Al-N 結合による吸収が最もシャープになり、300℃になると逆に吸収ピークは弱くなっているのがわかる。また、Al-N の吸収ピーク先端が200℃では 860cm^{-1} 、100℃および300℃では 850cm^{-1} と吸収ピークの強度に相関している。

この結果は、Singhら¹²⁾が行った研究とほぼ一致する。彼らは、110keVの N_2^+ を注入したAlを900℃、20分アニーリングした結果、吸収ピーク強度が増加したがピークシフトは観察されないと報告している。

以上の結果から、Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルは熱処理温度に影響され、300℃までの熱処理に対しては温度が高くなるほど Al-N の赤外吸収スペクトルはシャープになることが明かとなった。

1.3.3 結晶構造

熱処理後のXRD分析結果では、熱処理前と比較して回折パターンに変化はみられなかった。このことから、イオン注入法によって形成されたAlN層は、300℃までの熱処理に対し熱的に安定であり、熱処理による構造変化は起こらないと考えられる。

N注入したAlに対し熱処理を行い、構造変化を調べた研究がいくつか報告されている。Belyiら¹³⁾は、ガラス基板上に蒸着したAl膜に60eVの N_2^+ を 4×10^{17} ions/cm² 注入した後、950℃、30分のアニーリングを行ったが、顕著な構造変化は起こらなかったと報告している。Rauschenbachら¹⁴⁾は50keVの N_2^+ を注入したAlを700℃までアニールしたが、新しいAlN相は形成されないと述べている。Singhら¹²⁾も110 keVの N_2^+ を注入したAlを700℃までアニールしたが、新しいAlN 結晶質相は形成されないことを示している。

以上の結果、AlへのN注入で作製したAlN層に対し、300℃まで熱処理を行っても、AlN層は熱的に安定で構造変化は起こらないことがわかった。

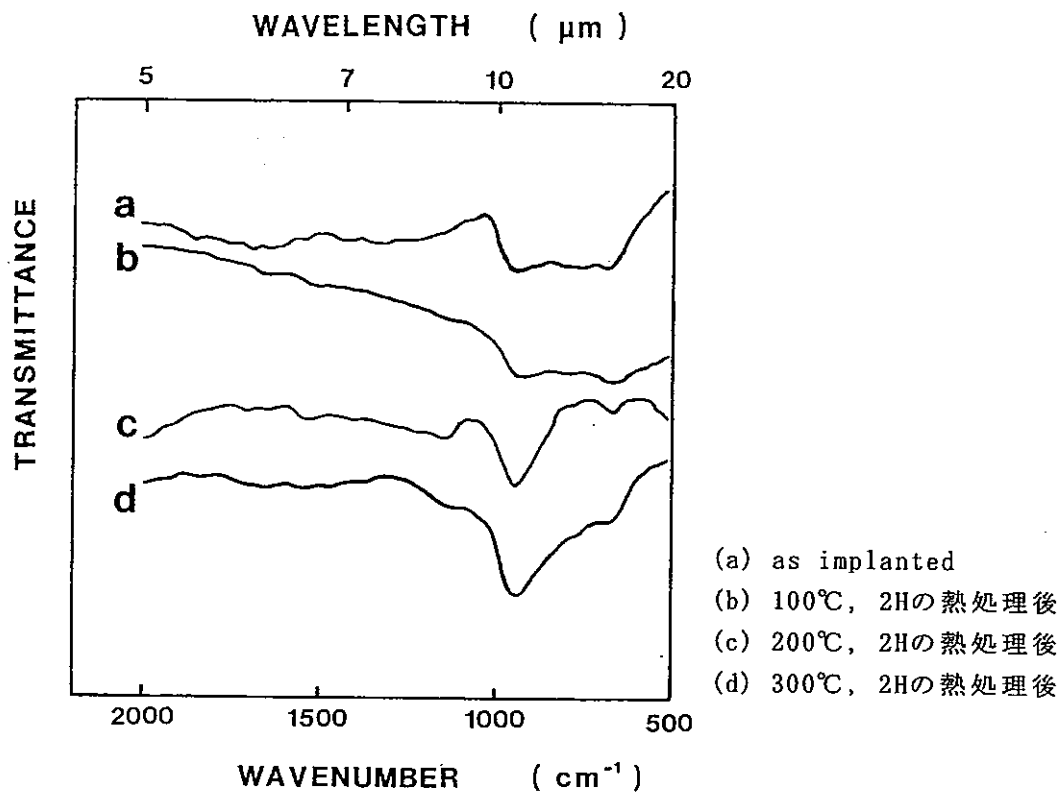


図 6.5 Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの熱処理による変化
(加速エネルギー：100keV, 注入量： $1 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

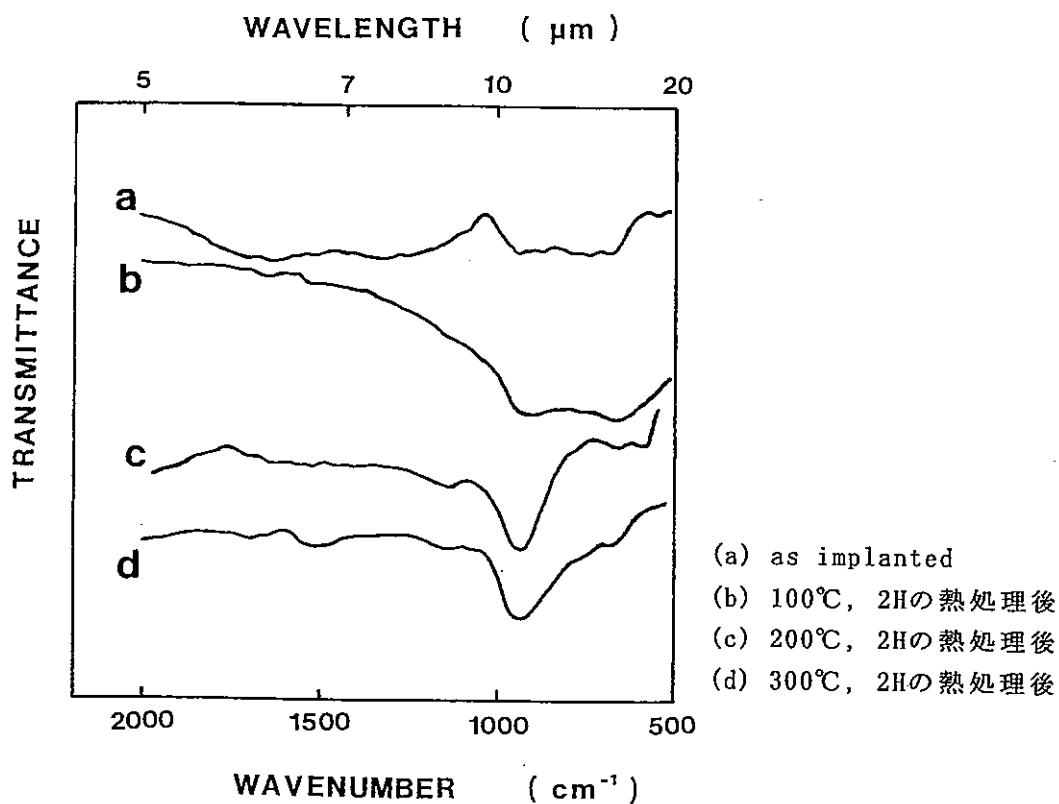


図 6.6 Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの熱処理による変化
(加速エネルギー：100keV, 注入量： $2 \times 10^{17} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

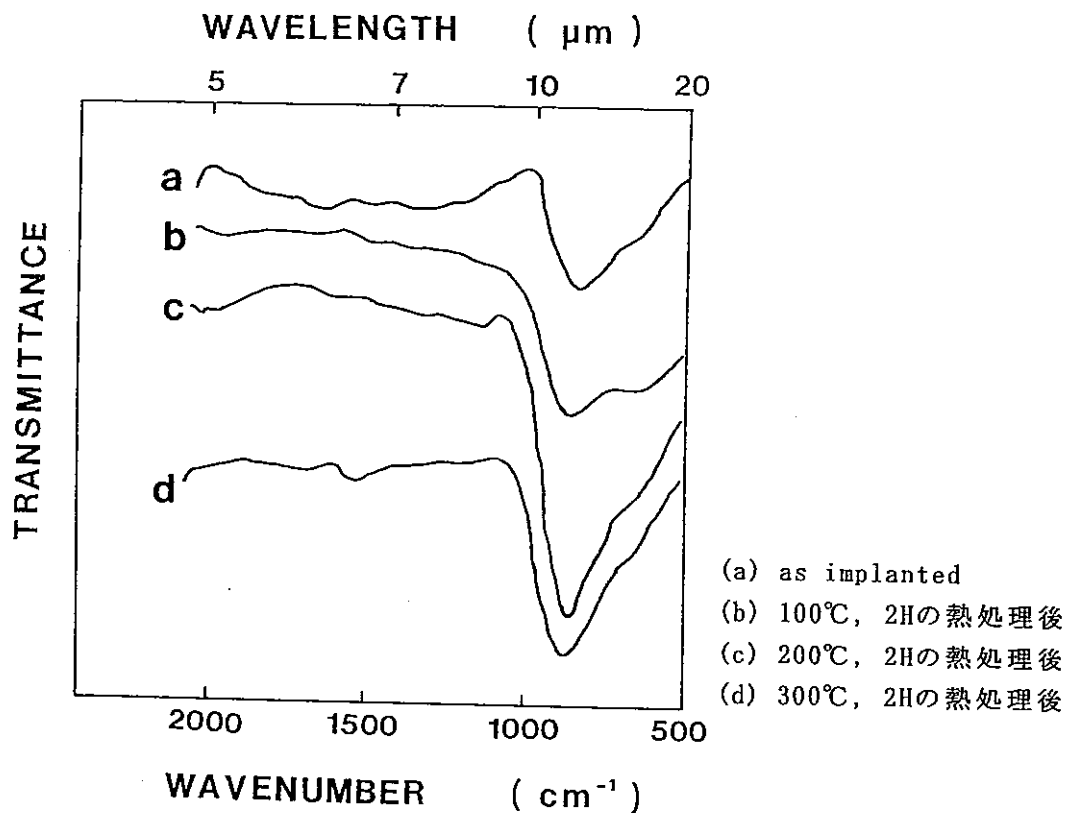


図6.7 Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの熱処理による変化
(加速エネルギー：100keV, 注入量： $1 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

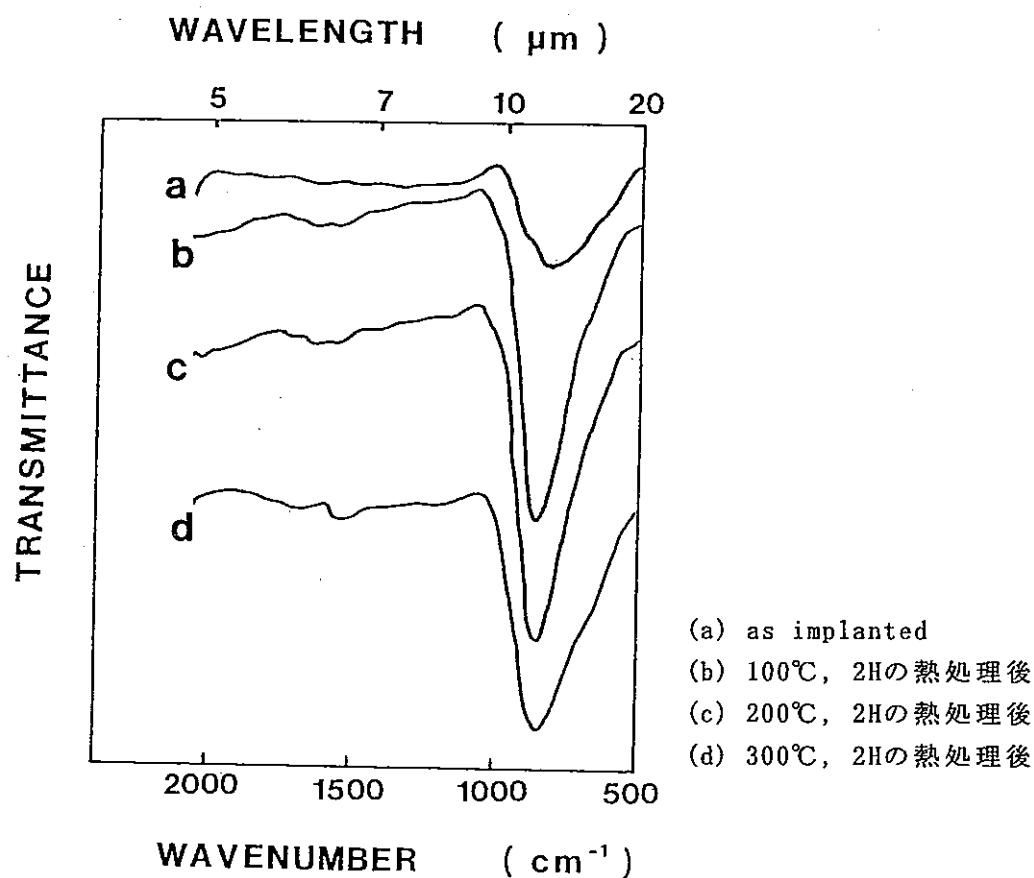


図6.8 Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルの熱処理による変化
(加速エネルギー：100keV, 注入量： $2 \times 10^{18} \text{ N}^+ \text{ ions/cm}^2$)

1.4 考 察

AlNは耐熱性のある材料として知られている。また、一般にⅢ族窒化物は、結晶性がよいものほど、あるいはその組成が化学量論比に近いものほど、熱的・化学的安定性が高い傾向がある¹⁵⁾。例えば、反応性スパッタリング法によりGaAs上に被着させたAlNは、1000℃以下の熱処理に対して安定で、GaAsの熱処理用キャップとして利用できることが報告されている¹⁶⁾。

本研究のようにイオン注入でAl板表層に作製したAlNの場合は、300℃までの熱処理に対し、XRDでは結晶構造に変化はなく熱的にも安定であることがわかった。

しかしながら、図6.1のAES分析結果ではアニール後の注入窒素の深さ方向分布はガウス型形状から台形状分布に変化し、また図6.5~6.8のIRスペクトルは熱処理温度と共にシャープになる現象が見られた。

一般に、熱処理による再分布過程には、注入元素が移動しない、表面に移動、飛程付近に集まる、などの形態が知られている^{17), 18)}。注入原子の分布形態を支配する因子として、注入層の格子欠陥分布、熱処理雰囲気、基板結晶への固溶量、化合物形成による拡散係数の変化などが考えられる⁹⁾。

例えば、鉄に注入された窒素の分布に及ぼす温度の影響について既に研究されており、Barnavonら¹⁸⁾はFeに注入したNを175℃以上の温度で焼鈍すると減少することを報告している。また、Guglielmiら¹⁹⁾は真空中での焼鈍試験の結果、N注入された試料からのガスの放出を確認している。こうした結果はFe中に注入されたNは、温度が高くなると表面側に拡散して外部に逸散することがあり、必ずしも有効に内部方向に再分布させることができないことを示している。

これに対し、本研究のようなAlに注入されたNの場合、窒素の拡散による再分布が濃度分布のピーク深さを中心としてほぼ対称的に進行し、熱処理に伴う窒素の放出、散逸などがほとんどないことを示している。

一方、AlへのO注入で作製したAl₂O₃を熱処理した場合は、Nの場合と異なり内部への拡散が見られる。注入したNとOで熱処理における挙動の違いは、Al中の拡散定数の違いによると考えられる。

また、元来アニーリングは半導体へのイオン注入では不可決の技術で、照射損傷による結晶性回復のために一般的に行なわれているが、金属の場合においてもイオン注入で発生した照射損傷は回復し、電気的特性などに影響することが知られている。例えば、イオン注入で作製したAl₂O₃を真空中でアニールすると、欠陥やトラップ密度が減少することが報告されている²⁰⁾。このような現象は、本研究の赤外吸収スペクトルが熱処理によってシャープになったことからわかる。これは、注入中

に生じた結合のひずみが熱処理により解放された結果によると考えられる。

従って、本研究における注入後の熱処理の効果は、注入した窒素が拡散で移動することにより、AlNをより安定化させることにあると考えられる。

1.5 結 言

AlへのNあるいはOイオン注入で作製したAlNおよび Al_2O_3 化合物層の熱的安定性を目的に、注入後に300℃までの熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価した。本節で得られた結果を以下に示す。

- (1) 熱処理後の組成分布の変化をAESで測定した結果、Nイオン注入した場合はNの組成は熱処理後低下したのに対し、Oイオンを注入した場合は濃度の低下もほとんど見られず、熱処理後のOの分布は均一になる。
- (2) Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルは熱処理温度に影響され、300℃までの熱処理に対しては温度が高くなるほど Al-N の赤外吸収スペクトルはシャープになる。
- (3) 熱処理後のXRD分析結果では、熱処理前と比較して回折パターンに変化はみられず、イオン注入法によって形成されたAlN層は、300℃までの熱処理に対し熱的にも安定であると考えられる。

第2節 イオン注入したAlのイオンビームによる アニーリング

2.1 結 言

イオンビームによる表面改質では、粒子を添加するかエネルギーを付与することが必要である。前者の例としては、AlにNやOを添加することでAlNや Al_2O_3 が形成できることをすでに明かにしてきた。本研究では後者のエネルギー付与方法としてのイオンビームの応用を検討することを目的とする。

従来、エネルギーを付与する方法としては電気炉アニールによる熱エネルギーが主体であった。しかし、近年の高性能精密化の要求から、より低い温度での処理が望まれるようになってきた。そこで、熱エネルギーに代わる制御性の高い低温プロセスとして、電子ビームやフォトンビーム（レーザ）^{21)・22)}を用いた高密度エネルギー熱源の利用が注目され、表面硬化や合金化などの表面加工がさかんに行われている^{23)・24)}。

一方、イオンビームに対してもイオンビームの加熱効果や強い表面活性を利用した結晶成長やアニールに関する研究も行われるようになった。半導体プロセスへの応用としてイオンビーム照射によるアモルファス層の再結晶化^{25)・26)}やイオンビーム誘起結晶成長^{27)・28)}、多結晶膜のグレイン成長及び単結晶化などの微細構造の制御に用いられている。

イオンビームをアニーリングに適用する利点としては、単なる熱処理の場合と異なり、特定の微小領域を選択的に行う局所的なプロセスであることやポストプロセスが可能であることなどがあげられる。また、電子ビームやレーザなどと異なりその大きな質量から、単なる熱源以外の効果をもっている。

本研究では、AlにOイオン注入して作製した Al_2O_3 に、更に高エネルギーのイオンを通過させたときの電気的特性の変化を評価し、熱処理と比較してイオンビームによるアニーリング（イオンビームアニーリング）の効果を検討した。さらに、イオンビームを単に電気炉アニールの代替でなく、非弾性衝突による結晶性改善の効果についても検討した。

2.2 実験

2.2.1 試料の作成

基板は、純度4NのAl多結晶、およびAl単結晶を用いた。前処理として、今までと同様にアセトンとトリクロロエチレン中での洗浄を行ってから使用した。

イオン注入は、理化学研究所のRIKEN 200kV Low Current Implanterを用いて行った。試料の作成はまず、酸素イオン (O_2^+) を注入し、Al表層に Al_2O_3 を形成させた。このときのイオン注入条件は、第3章で述べたAlへのOイオン注入による Al_2O_3 の形成条件と同様で以下の通りである。

表6.3 Al への O イオン注入による Al₂O₃ の形成条件

イオン種	: O ₂ ⁺
加速エネルギー	: 150 keV
注入量	: 2 x 10 ¹⁸ ions/cm ² , 4 x 10 ¹⁸ ions/cm ²
イオン電流	: ~ 3.0 μA/cm ²
温度	: 室温

次に、作製したAl₂O₃にイオンビームを照射（この場合は追加注入と呼ぶ）してアニーリングを行った。この追加注入では、注入イオンを本来の注入層を通過させ、照射損傷量を少なくさせるために、注入エネルギーは大きく、また注入量は低くしている。通過の意味は、注入量に付与するエネルギーの大部分を非弾性衝突にするためのものである。このときの条件は以下の通りである。

表6.4 イオン注入で作製したAl₂O₃へのイオンビーム照射条件

イオン種	: O ⁺
加速エネルギー	: 150 keV
注入量	: 1 x 10 ¹⁷ ions/cm ²
イオン電流	: ~ 1.5 μA/cm ²
温度	: 室温

また、これと比較するために電気炉による熱処理も行った。このときの条件は、表6.2 に示したように、真空中、300℃、2h である。

2.2.2 評価方法

イオンビームアニーリングによる効果を検討するために、以下の項目についての変化を評価した。なお、熱処理した試料についても同様な評価を行った。

- 1) AESによる深さ方向の分布
- 2) X線回折による結晶構造
- 3) 電流－電圧測定による電気的特性

これらの測定条件、測定方法等は全て従来通りとした。

2.3 結 果

2.3.1 組成分布, および構造変化

図6.9 は, 0イオン注入したAl, それを熱処理したもの (これは図6.4 と同じ), 0イオン注入したAlへさらに0イオンを注入したものの表層組成分布を示す. 深さ方向の分布は, Arスパッタリングを併用したAES分析法で測定した.

アニーリングに用いた追加0イオン注入は注入量が最初のものの $1/40$, エネルギーが2倍である. 従って, 表層に存在する0は第二の処理を行っても, 0注入Alから変化していないものと考えられる. この3条件の分布を比較すると, 全ての分布がガウス型ではなく箱型である. また, 平坦部分のAlと0の組成比は $2:3$ である. しかし, 注入層が削り取られるスパッタリング時間は異なっている. 直感的に見ると, 熱処理や僅かな0イオン注入によりスパッタリング時間が長くなっていることは, 形成された酸化アルミニウム層が成長したように見える. しかしながら, 前述したように, これらの処理は0が多量に侵入する条件ではない. 従って, スパッタリング時間が長くなったのは, 単純にこれらの材料の間でスパッタリング率が低下したと考える方が妥当であろう.

X線回折による構造解析の結果からは, 0イオン注入Alとそれを熱処理や追加0イオン注入したものとの違いは認められなかった.

2.3.2 電気的特性

図6.10 は, これらの試料の電流-電圧特性を示す. 0イオン注入したAlは, 2.5V付近でブレイクダウンを起こすが, 熱処理したものや追加0イオン注入を行ったものは5V付近でもブレイクダウンを起こさない. すなわち, 熱処理や追加0イオン注入により抵抗, ブレイクダウン電圧が改善されることを示している. これは, 0イオン注入のみでは準安定酸化物であるが, 熱処理や追加0イオン注入で安定な酸化物に移行したものと思われる. この準安定から安定への移行がスパッタリング率を低下させたと考えられる.

また, 熱処理材と追加0イオン注入材の電気特性を比較すると, 追加0注入より熱処理の方が優れた特性を示している. しかし, 追加0注入は室温で行ったものであり, 追加0注入の注入量及びエネルギーの適正条件を選べば, 熱処理と同じかそれ以下の特性が得られるかもしれない.

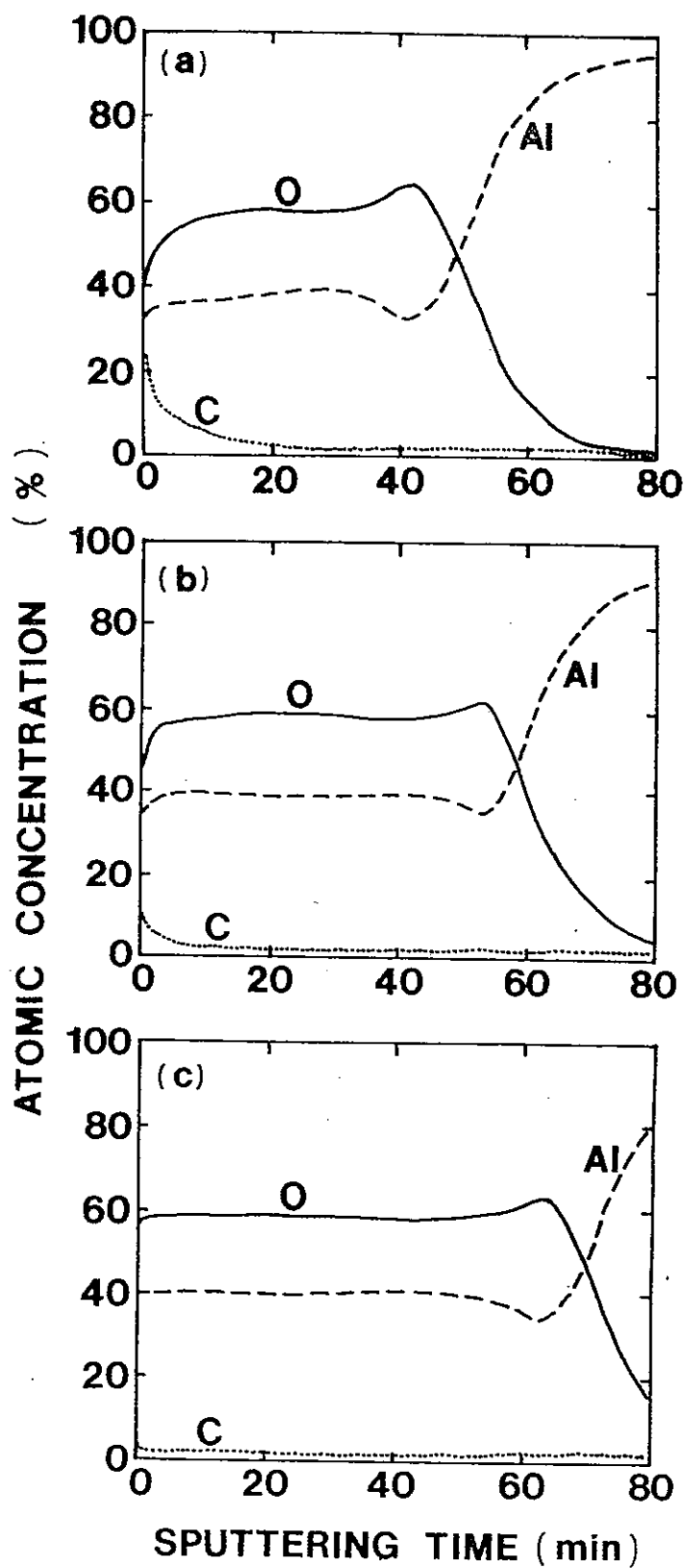


図6.9 AlへのOイオン注入で作製した Al_2O_3 にOイオンビームを追加照射したときのAESで測定したOの組成分布

(a) AlへのOイオン注入で作製した Al_2O_3

(加速エネルギー: 150keV, 注入量: 4×10^{18} O^+ ions/ cm^2)

(b) (a)を300°C, 2H 熱処理

(c) (a)に150keVの O^+ を 1×10^{17} O^+ ions/ cm^2 追加注入

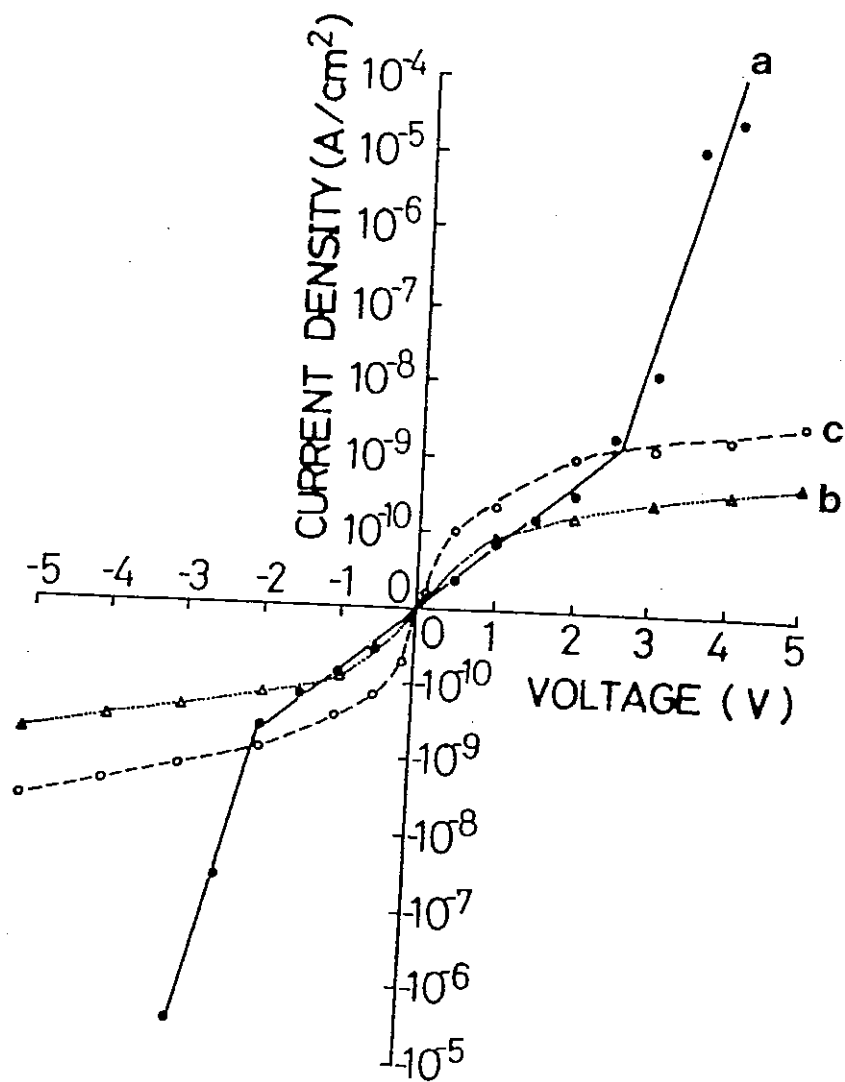


図 6.10 図 6.7 の試料の電流－電圧特性

(a) Al への O^+ イオン注入で作製した Al_2O_3

(加速エネルギー: 150 keV, 注入量: $4 \times 10^{18} O^+ \text{ ions/cm}^2$)

(b) (a) を 300°C, 2H 熱処理

(c) (a) に 150 keV の O^+ を $1 \times 10^{17} O^+ \text{ ions/cm}^2$ 追加注入

2.4 考 察

0イオン注入でAl表層に形成した Al_2O_3 に0イオンを追加注入すると、これがアニーリング作用をして、電気的特性が改善されることがわかった。これは、追加0イオン注入は熱処理と同じ効果を有していることを示す。

X線回折による構造解析の結果では、わずかではあるが結晶性改善が確認されたが、これはイオンが持つ加速エネルギーを失う過程で注入層を構成する原子に活性化エネルギーを与え、注入層の結晶構造変化を起こしやすいようにしているためと考えられる。 Al_2O_3 を通過させる0イオンの加速エネルギーは、 Al_2O_3 を形成したときのエネルギーより更に高エネルギーを用いているので、そのエネルギーの大部分は非弾性衝突になる。従って、これは非弾性衝突による結晶性改善の効果であると考えられる。この結果は、非弾性衝突によるエネルギー付与が熱エネルギーに代替できることを示唆するものである。

イオンビームによるアニーリングに用いた加速エネルギーの効果を調べるために、エネルギー阻止能の計算を行った。

図6.11は、0イオンの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中でのエネルギー損失（阻止能）のエネルギー依存性を示したものである。図中のcはイオンビームアニーリングに用いた150keVの0イオンのエネルギーで、主として電子的阻止能が支配的であることを示す。すなわち、非弾性衝突が支配するイオンビームのエネルギーには結晶化促進効果があり、熱力学的に安定な構造へと結晶化するのを促進する作用がある^{29) ~ 32)}。

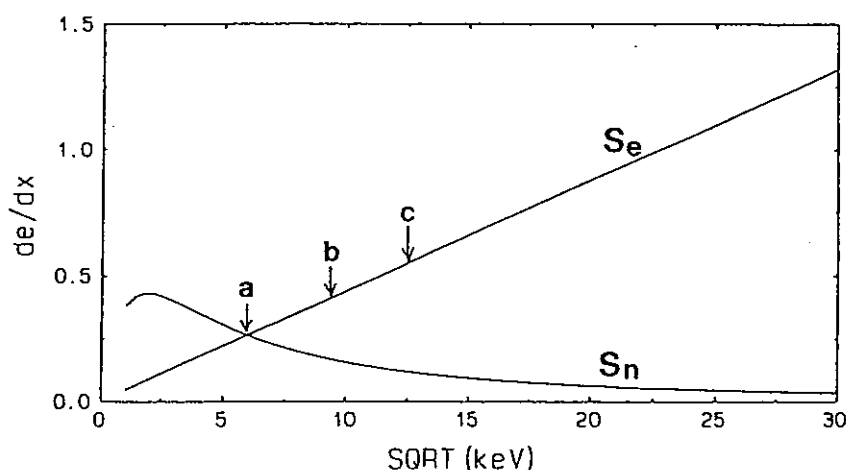


図6.11 0イオンの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中でのエネルギー損失（阻止能）のエネルギー依存性
Sn: 核的阻止能, Se: 電子的阻止能
Se線上の矢印は 0^+ イオンを $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板中に照射した場合のエネルギー値を示す。(a) 36.8keV, (b) 75keV, (c) 150keV

2.5 結 言

イオンビームによるアニーリングの効果を評価するために、AlにOイオン注入して作製した Al_2O_3 に、更に高エネルギーのOイオンを通過させて組成分布、結晶構造、電気的特性の変化を調べた。さらに、イオンビームを単に電気炉アニールの代替でなく、非弾性衝突による結晶性改善の効果についても検討した。本節で得られた結果を以下に示す。

- (1) Oイオン注入後のAES深さ方向の分布では、スパッタリング時間が長くなり Al_2O_3 が成長したような分布を示した。しかし、これはイオン注入で作製した Al_2O_3 がOイオンの通過により構造、密度が変化し、スパッタ率が低下したことによると考えられる。
- (2) X線回折による構造解析の結果、 Al_2O_3 にOイオンを照射することによりわずかに結晶性の改善が見られたが、Oイオン注入で作製した Al_2O_3 を熱処理したものとの違いは認められなかった。
- (3) 電流-電圧特性の測定結果、 Al_2O_3 にOイオンを照射することにより Al_2O_3 の抵抗率、および絶縁耐圧が熱処理並に改善されることがわかった。
- (4) この結果は、非弾性衝突によるエネルギー付与が熱エネルギーに代替できることを示唆する。

この結果、イオンビーム加熱によるアニール効果の特長、および意義は以下のようになる。

- (1) 低温（室温）での熱処理が可能である。
- (2) マスキングによりアニールの選択性が可能である。
- (3) 非弾性衝突による結晶性改善が可能である。

第6章の参考文献

- 1) 難波 進編：『イオン注入技術』，工業調査会(1975)。
- 2) J.W. Mayer, L.Eriksson, S.T.Picraux and J.A.Davies, Can. J. Phys., 46 (1968) 663.
- 3) L.Csepregi, J.W.Mayer and T.W.Sigmon, Phys. Lett., 54A (1975) 157.
- 4) L.Csepregi, J.W.Mayer and T.W.Sigmon, Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 92.
- 5) P.V. Pavlov, E.I. Zorin, D.I. Tetelbaum, V.P. Lesnikov, G.M. Ryzhkov and A.V. Pavlov: "Phase Transformations at Bombardment of Al and Fe Polycrystalline Films with B⁺, C⁺, N⁺, P⁺ and As⁺ Ions", Phys. Stat. Sol. (a), 19 (1973) 373.
- 6) P.Ballhause, G.K.Wolf and CHR.Weist: "THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PERFORMANCE OF ION-IMPLANTED METAL-FORMING TOOLS", Mater.Sci.Eng., A115 (1989) 273.
- 7) P.Huang and R.F.Hochman: "POST-IMPLANTATION HEAT TREATMENT OF NITROGEN-IMPLANTED 440C STAINLESS STEEL", Mater.Sci.Eng., A115 (1989) 257.
- 8) S.Shrivastava, R.D. Tarey, A. Jain and K.L. Chopra: "ANNEALING BEHAVIOUR OF NITROGEN-ION-IMPLANTED 304 STAINLESS STEEL", Mater.Sci.Eng., A115 (1989) 253.
- 9) 寺島慶一, 西山文隆, 坂本浩基, 広川 健, 木曾義之, 松坂菊生: "金属クロムにイオン注入された窒素の深さ分布に及ぼす熱処理の影響", 表面技術, 43 (1992) 844.
- 10) R.G.Vardiman: "Microstructures in aluminum ion implanted with boron and heat treated", Acta metal. mater., 40 (1992) 1029.
- 11) Y. Kido, M. Kakeno, K. Yamada, T. Hioki, J. Kawamoto and M. Tada: "Characterization of aluminium nitride layers formed directly by 700-800 keV ¹⁵N₂⁺ implantation into aluminium", J. Phys. D: Appl.Phys., 15 (1982) 2067.
- 12) A.Singh, R.A.Lessard and E.J.Knystautas: "IR AND X-RAY STUDIES OF ION-BEAM-SYNTHESIZED ALUMINIUM NITRIDE FILMS", Thin Solid Films, 138 (1986) 79.
- 13) I.M. Belyi, F.F. Komarov, E.G. Openchuk, and S.Yu. Shiryaev: "Structural and phase change in aluminum films during bombardment with nitrogen and oxygen ions", Sov.Phys. Crystallogr., 24 (1979) 233.
- 14) B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter: "FORMATION OF AlN BY NITROGEN ION IMPLANTATION", Thin Solid Films, 109 (1983) 37.
- 15) W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg and S.L. Gilbert: "EPITAXIALLY GROWN AlN AND ITS OPTICAL BAND GAP", J. Appl. Phys., 44 (1973) 292.
- 16) G. Este, R. Surridge and W.D. Westwood: "Reactively sputtered AlN films for GaAs annealing caps", J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 989.
- 17) R.Lappalainen and A.Anttila: "ANNEALING BEHAVIOUR OF IMPLANTED NITROGEN IN BULK AND EVAPORATED Ni", Appl. Phys., A42 (1987) 263.
- 18) Th. Barnavon, H. Jaffrezic, G. Marest, N. Moncoffre and J. Tousset: "INFLUENCE OF TEMPERATURE ON NITROGEN-IMPLANTED STEELS AND IRON", Mater.Sci.Eng., 69 (1985) 531.
- 19) M. Guglielmi, A. Oliani and S. Tosto: "TEMPERATURE STIMULATED OUTGASSING OF N-ION IMPLANTED IRON", Appl.Surf.Sci., 10 (1982) 466.
- 20) A.D. Yadav and S.M. Bhatia: "Electrical characteristics of ion-beam-synthesized aluminium oxide layers", Thin Solid Films, 163 (1988) 317.
- 21) 宮尾正信, 徳山 巍: "イオン打込み層のレーザ・アニーリング", 応用物理, 48 (1979) 664.
- 22) 蒲生建次, 難波 進: "レーザ・アニーリング", レーザー研究, 9 (1981) 137.
- 23) H-J. Spies, R. Zenker and M.C. Nestler: "ELECTRON BEAM TREATMENT OF SURFACE LAYERS", J. Adv. Sci., 5 (1993) 50.
- 24) 高祖正志: "加工熱源としてのレーザ応用技術", 熱処理, 33 (1993) 289.
- 25) J. Nakata, and K. Kajiyama: "NOVEL LOW-TEMPERATURE RECRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SILICON BY HIGH-ENERGY ION BEAM", Appl. Phys. Lett., 40 (1982) 686.
- 26) J.S. Williams, R.G. Elliman, W.L. Brown and T.E. Seidel: "DOMINANT INFLUENCE OF BEAM-INDUCED INTERFACE REARRANGEMENT ON SOLID-PHASE EPITAXIAL CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SILICON", Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 1482.
- 27) I. Golecki, G.E. Chapman, S.S. Lau, B.Y. Tsaur and J.W. Mayer, Phys.Lett., A71 (1979) 267.
- 28) 小林直人: "イオンビーム誘起結晶成長", 真空, 33 (1990) 45.
- 29) 岩木正哉: "イオン注入改質層に見られる弾性および非弾性衝突効果", 放射線, 16 (1989) 102

- 30) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, T. Kobayashi, Y. Dai and M. Iwaki: "Recrystallization of AlN_x ($x < 1$) thin films induced by N implantation", Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 185
- 31) K. Kobayashi, S. Namba, T. Fujihana, Y. Dai and M. Iwaki: "Nitrogen ion beam induced recrystallization of AlN_x films", Nucl. Instr. and Meth., B33 (1988) 689.
- 32) Y. Dai, T. Kawaguchi, T. Osuka, M. Tada, K. Suzuki, S. Suzuki, and A. Masui: "Ion-Assisted Deposition of Aluminum Nitride on the Fluorozirconate Glass Surface", Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L1314.

第 7 章 結 論

本論文は、イオン注入によるアルミニウムの表面改質に関する研究をまとめたものである。すなわち、高濃度の窒素、あるいは酸素イオンを注入したアルミニウム基板表層の組成分布、化学結合状態、結晶構造などの微視的性質、および機械的・電気的特性などの巨視的性質を明らかにすることにより、イオン注入法を用いたアルミニウムの表面改質に関する基礎的知見を得ることを目的としたものである。

本研究で得られた結論を以下に示す。

[1] N イオン注入による AlN の作製と微視的性質

バルクのAl基板へ加速エネルギーを50~150keV、注入量が 1×10^{17} ions/cm² ~ 2×10^{18} ions/cm² の範囲で質量分離した N₂⁺ イオンの注入を室温で行い、Al表層の組成分布、結合状態、結晶構造、赤外分光等をAES, XPS, XRD, TEM, TED, FTIR等の分析手段を用いて評価した。同様のことを質量分離なしの窒素注入専用器でも行って比較した。そして、AlNの形成過程、結晶化の機構、加速エネルギーがAlN形成に及ぼす影響などを考察した。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) Al 基板表層に AlN 化合物層を形成させるための条件

窒素イオン (N₂⁺) を加速エネルギーが 50~150keV、注入量が 5×10^{17} ions/cm² 以上の条件で、Al基板へ室温で注入すると、注入したNとAlは化学的に結合して、Al表層にc軸に優先配向した結晶質のAlNを形成する。この際、Al多結晶基板にN注入するとAlN多結晶が、また同一注入条件で基板をAl単結晶にしてN注入することにより、AlN単結晶が作製できる。なお、この場合の窒素イオンは質量分離の有無によらない。

(2) 高濃度 N 注入における Al 中の N の分布

N注入量が基材の原子数以下の場合、Al中のNの分布はLSS理論で予測されるガウス分布を示すが、N注入量が基材の原子数を越える高濃度注入になると、Al中のNの分布はLSS理論で予測されるガウス分布からはずれ、その上底がAlNの形成に対応した台形状分布となる。このとき、NはAlとNの組成比がほぼ 1:1 の最大濃度

で飽和し、それ以上に濃化せず、過剰のNは窒素バブルとして存在せず、AlN層の厚みを増加させる。また、このとき作製されたAlNは、AlN単一相である。

(3) イオン注入による AlN の形成過程

Al金属への高濃度N注入によるAlN形成機構は、「自己イオンビーム励起結晶成長 (Self-Ion-Beam Induced Crystallization: SIBIC)」で説明される。このモデルにおける結晶成長は、化合物形成、多量注入による応力増加、応力緩和のための原子移動、照射損傷による移動促進などがダイナミックに作用した結果と考えられる。

(4) AlN の結晶成長におけるNイオンエネルギーの影響

加速エネルギーが高い程AlNの結晶成長が促進されたが、これは照射イオンと基板原子との電子的非弾性衝突による効果と考えられる。すなわち、非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域でのイオンビーム照射は、結晶化促進効果がある。一方、同時に発生する核的弾性衝突はSIBICモデルにおけるNの再分布、およびAlNの結晶化誘起効果があり、この両者の効果によりAlNの結晶成長が起こったと推測される。

(5) Al への N 注入時における不純物 O の混入機構

AlへのNイオン注入の際、同時に酸素が表面から内部に混入し、非晶質のAl酸化物としてAl内部に存在する。この酸素の混入の割合は注入量の平方根にほぼ比例して内部へ深く侵入していることから、Oの混入機構としてはAl表面酸化物からのカスケードミキシングに起因すると考えられる。すなわち、Al表面は自然酸化皮膜の Al_2O_3 で覆われているため、AlへのNイオン注入は Al_2O_3 膜を通してのイオン注入とみなされ、この表面酸化物中のOがN注入の際にノックオン注入されてAl内部に混入したと推測される。

(6) 注入時間および注入室の雰囲気の影響

イオン電流密度を高くして注入時間を短くすること、および注入室の雰囲気を窒素にすることで、Al表面酸化物中の酸素の混入を抑制できる。これは、残留ガスから酸素がトラップされる確率が減少し、カスケードミキシングに起因する酸素のノックオン注入する割合が減少したためと考えられる。

(7) 質量分離なしで窒素注入した場合の効果

質量分離なしで窒素注入した場合、質量分離したときと比べ、AES深さ方向分布におけるこぶ（窒素の過剰部分）の発生が少ない。これは、質量分離なしの窒素注入では N_2^+ と N^+ の混合イオンとなり、 N_2^+ によるAlNの形成と N^+ 照射による過剰のNの移動が同時に起こっているために、こぶは残留しなくなつたと考えられる。すなわち、混合イオン中の N^+ は非弾性衝突効果が支配的なエネルギー領域にあるため、これがこぶをなくす作用をしたと推測される。

[2] O イオン注入による Al_2O_3 の作製と微視的性質

Nイオン注入と同様に、Al基板へ150keVの O_2^+ イオンを注入量が最大 4×10^{18} ions/cm² となる高濃度イオン注入を室温で行い、Al表層の組成分布、結晶構造、結合状態、赤外分光などを評価した。さらに、作製した Al_2O_3 の形成過程、結晶化の機構などをNイオン注入の場合と比較しながら考察した。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) 高濃度 O イオン注入した Al 表層の結晶構造

Al基板に 150keV の O_2^+ イオンを注入量が最大 4×10^{18} ions/cm² まで室温で注入すると、注入したOとAlは化学的に結合して、 γ - Al_2O_3 微結晶を形成する。このとき、多量のO注入に伴う未反応の残存 O_2 によるバブルの生成もない。また、形成された Al_2O_3 は不純物による汚染もなく極めて純度が高い。

(2) 高濃度 O 注入における Al 中の O の分布

O注入量が母材のAlに対し Al_2O_3 の組成比以下の場合 (1×10^{18} ions/cm²) ではガウス分布を形成するが、 2×10^{18} ions/cm² では埋め込み Al_2O_3 層が、さらに 4×10^{18} ions/cm²の注入量では Al_2O_3 は埋め込み層から layer へと成長する。すなわち、過剰のOは濃化せずに、Al表面へ移動し Al_2O_3 層の厚みを増加させる。

(3) イオン注入による Al_2O_3 の形成過程

Al_2O_3 の形成過程、結晶成長の機構などは、Nイオン注入の場合と同様に『自己イオンビーム励起結晶成長』のモデルで説明できる。 γ - Al_2O_3 が形成されたのは、 α 相はイオン照射で γ 相に転移するが、 γ 相はイオン照射に対して安定であることによると考えられる。また、Nイオン注入によるAlNの場合と比較して、 Al_2O_3 が結晶化しにくかったのはAlNと Al_2O_3 の結晶形態の差によると考えられる。すなわち、AlNの結晶形態は唯一であるが、 Al_2O_3 には準安定な結晶形態が数多く存在することによると推測される。

[3] N あるいは O イオン注入した Al 表層の巨視的性質

NあるいはOイオンを注入したAl表層について、超微小硬度計を用いて荷重に対する押し込み深さを測定、および電流-電圧測定による電気的特性を評価した。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) N あるいは O イオンを注入した Al 表層の微小硬度

Nイオンの注入量とともに表面硬度は増加し、100keVの N_2^+ を 2×10^{18} ions/cm² 注入した場合、純Al板の表層は相対硬度で約6倍もの微小硬度の増大を示す。また、Oイオン注入の場合、Nイオンと比較して注入量の増加に対する押し込み深さの変化は小さく、また硬度の増加率も少ない。Oの注入量で 4×10^{18} ions/cm² の場合でも、硬度の増加率は約120%程度である。

(2) イオン注入による Al の表面硬化機構

N注入の場合はAlN化合物形成による析出硬化、O注入の場合は微細な酸化物の析出によって形成された格子歪が原因と考えられる。すなわち、金属表層のセラミックス化による結果であると考えられる。同時に、窒化物や酸化物などの析出によって形成された格子歪も硬さ増大に寄与しているものと推測される。

(3) N あるいは O イオンを注入した Al 表層の電気的特性

両者のイオン種に対して、注入量の増加に伴い抵抗率は増加し、同時に絶縁耐圧も増加する。また、加速エネルギーの高くなる程、抵抗率および耐圧が増加する。本研究のイオン注入で作製したAl中の絶縁層は、AlNで $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、また、 Al_2O_3 で $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ とバルク並の高い抵抗率が得られた。耐圧は両者とも $\sim 10^5$ V/cm であった。

(4) 絶縁層の電気伝導機構

イオン注入で作製したAlNおよび Al_2O_3 絶縁層の電気伝導機構としては、Poole-Frenkel型が支配的であると考えられる。

[4] イオン注入したAlの熱処理

AlへのNあるいはOイオン注入で作製したAlNあるいは Al_2O_3 化合物層の熱的安定性を目的として、注入後に300℃までの熱処理を行い、注入元素の再分布、結晶構造の変化などを評価した。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) 熱処理後の組成分布の変化

AESで分析した結果、Nイオン注入した場合はNの組成は熱処理後低下しているが、Oイオンを注入した場合はN注入の際に見られた濃度の低下もほとんど見られず、熱処理後のOの分布は均一になる。

(2) 熱処理後の赤外吸収スペクトルの変化

Nイオン注入したAl表層の赤外吸収スペクトルは熱処理温度に影響され、300℃

までの熱処理に対しては温度が高くなるほど Al-N の赤外吸収スペクトルはシャープになる。

(3) 熱処理後の結晶構造の変化

XRD分析結果では、熱処理前と比較して両者の場合、回折パターンに変化はみられず、イオン注入法によって形成されたAlNあるいは Al_2O_3 層は、300°Cまでの熱処理に対し熱的にも安定であると考えられる。

[5] Alへの薄膜形成の前処理としての N イオン注入

薄膜形成の前処理としてのNイオン注入の効果を検討した。すなわち、Al基板上にイオンプレーティングで作製したAlN膜と、予めNイオンを注入したAl基板上にイオンプレーティングしたAlN膜の密着性、硬度、耐摩耗性、電気的特性などを比較することで、各種特性に及ぼすNイオン注入の効果を評価した。さらに、この効果を明らかにするため、組成分布、結晶構造などの分析も行った。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) AlN 薄膜の密着性に及ぼす Al 基板への N イオン注入の効果

スクラッチ試験による剥離テストで密着性を評価した結果、未注入基板上的AlN膜に比較して、N注入したAl基板上に形成したAlN膜のスクラッチによる臨界荷重 L_c はN注入量とともに増加し、 1×10^{18} ions/cm² のN注入した基板上的AlN膜では L_c がおよそ2倍となる。また、AE信号の発生強度も未注入基板に比べ減少し、波形も小さくなる。このときのスクラッチ痕跡状態を観察すると、未注入基板上的AlN膜はスクラッチ痕跡に沿って剥離するが、N注入したAl基板上に形成したAlN膜では剥離が減少し、 1×10^{18} ions/cm² のN注入の場合剥離は見られない。また、剥離の形態としては膜と基板より剥離する adhesive な剥離であるとみなされる。このように密着性が改善された原因は、Nイオン注入で生成したAl基板中のAlN層が皮膜—基板間の界面の存在をなくすと共にこれが中間層の役割を果たし、基板と皮膜の界面自由エネルギー γ_{si} を下げ、また、皮膜—基板界面における内部応力をも緩和した結果によると考えられる。

(2) 硬さと耐摩耗性に及ぼす Al 基板への N イオン注入の効果

ダイナミック硬さ試験法により荷重—押し込み深さ曲線を測定した結果、N注入したAl基板上に形成したAlN膜の押し込み深さは未注入Al基板上的AlN膜より浅く、ダイナミック硬さに及ぼすAl基板へのN注入の効果が確認された。また、往復運動

平面摩耗試験機を用いて耐摩耗性を評価した結果、N注入したAl基板上のAlN膜の摩耗減量はN注入量とともに少なくなる。この傾向は、特に摩耗初期の段階で顕著である。この原因は、Al基板へのNイオン注入によりAl基板の表面硬さが上昇した結果によると考えられる。

(3) 電気的特性に及ぼす Al 基板への N イオン注入の効果

電気的特性として電流-電圧特性を測定した結果、N注入したAl基板上に形成したAlN膜の絶縁破壊電圧は3Vで、これは未注入Al基板上のAlN膜の2倍である。また、抵抗率も未注入に比べ2桁以上高い約 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である。さらに、AlN膜の電気的特性に及ぼすAl基板へのNイオン注入の影響は、コーティングするAlN膜の膜厚を約1/2に減少できる効果があり、コーティング膜厚の薄膜化に有効である。

(4) 作製した材料の組成分布、構造

N注入したAl基板上にイオンプレーティングで形成したAlN薄膜の深さ方向の組成分布をAESで分析した結果、注入したNとAlN膜中のNが界面付近で一種の原子混合を起こしたようになり、Al基板とAlN薄膜との界面には鋭い界面が存在しないことが確認された。これは、Al基板からAlN膜へと組成が傾斜したいわゆる傾斜機能材料の創製を示唆する。また、この材料の結晶構造をX線回折で分析した結果、イオンプレーティングで作製したAlN膜はNイオン注入でAl基板表層に形成されたAlNと同じ方位で結晶成長することがわかった。すなわち、前処理としてのAl基板へのNイオン注入はAlN膜のc軸配向性を促進させる種の効果があると考えられる。

[6] イオン注入したAlのイオンビームアニーリング

イオンビームによるアニーリングの効果を評価するために、AlにOイオン注入して作製した Al_2O_3 に、更に高エネルギーのOイオンを通過させて組成分布、結晶構造、電気的特性の変化を調べた。さらに、イオンビームを単に電気炉アニールの代替でなく、非弾性衝突による結晶性改善の効果についても検討した。その結果、得られた結論を以下に示す。

(1) 組成分布、結晶構造の変化

Oイオン注入後のAES深さ方向分布は、スパッタリング時間が長くなり、 Al_2O_3 が成長したような分布を示したが、これはイオン注入で作製した Al_2O_3 がOイオンの通過により構造、密度が変化し、スパッタ率が低下したことによると考えられる。また、X線回折による構造解析の結果では、顕著な変化は認められなかった。

(2) 電気的特性の改善

電流—電圧特性の測定結果、 Al_2O_3 にOイオンを照射することにより Al_2O_3 の抵抗率，および絶縁耐圧が熱処理並に改善されることがわかった．この結果は，非弾性衝突によるエネルギー付与が熱エネルギーに代替できることを示唆する．

本研究の意義をそれぞれの立場から以下に示す．

(1) イオン注入による材料創製の立場から

金属基板への非金属イオンの高濃度注入により化合物層を生成し，それを実体（薄膜）として基板から分離し，各種分析法を駆使して構造解析を行ったことは世界初の成果であり，イオン注入法の表面改質技術として新分野を開いた．また，これまでイオン注入は基板物質に照射損傷を与えるものと考えられていたのに対し，イオンビーム照射は結晶成長を誘起することを見だし，「自己イオンビーム励起結晶成長」という新しい概念を提唱したことは，この分野の先駆的役割を果たしたと言える．

(2) 表面処理法の立場から

高濃度イオン注入による金属表層への化合物合成法は，アルミニウム表面の新しい改質法として表面機能化を可能にし，イオン注入技術の新しい応用としても注目される．高エネルギーイオンのもつ運動エネルギーとイオン化した原子の化学的活性な性質は，化合物合成温度を低下させる．従来高温で合成された窒化アルミニウム，および酸化アルミニウムなど高融点材料の合成を低温で可能にし，低融点（660℃）金属であるアルミ基板上に室温で作製できる．また，周囲からのオートドーピングが少ない．

(3) 結晶学的な立場から

基板と物理的，化学的性質が全く異なる化合物層が，基板表層あるいは内部に埋め込まれた層として得られる．そのため，基板上に薄膜をコーティングする方法に比べ鋭い界面がなく，基板との密着性も良好である．このような高濃度イオン注入による金属表層への化合物層の結晶成長を「自己イオンビーム励起結晶成長」と名付けて，従来の基板表面への薄膜コーティングとは異なり，基材内部からの新しい結晶成長モデルとして位置づけることができる．

また，窒化アルミニウム薄膜の単結晶は，従来MOCVDやMBEなどで基板を高温に加熱して作製されていたが，Al単結晶基板に窒素イオンを直接注入することで，AlN単結晶を室温でAl基板上に作製できる．このことは，単結晶薄膜作製温度の低

温化に貢献し、Al基板上へのAlN単結晶薄膜化を可能にする。

(4) 接合の立場から

窒素および酸素などの非金属イオンを高濃度注入することにより、アルミニウム金属表層がセラミックス化され、金属とセラミックスとの間に急峻な界面のない新しい接合方法が実現できる。また、金属基材内部から表面セラミックス層への組成の傾斜化も可能で、傾斜機能材料の作製法としても利用できる。

(5) イオン注入の実用化の立場から

窒素イオンを質量分離しないで直接注入した場合、酸素の混入の少ない均一組成のAlNが作製できることは、イオン注入の実用化の可能性を示唆する。低コストでAlNが量産できるようになれば、工業的にも意義がある。

(6) トライボロジーの立場から

イオン注入後の改質層の硬度変化を微小荷重に対する押し込み深さで相対的に評価することで、アルミ表面の硬化処理としてのイオン注入の有効性を実証し、イオン注入による硬化層の評価法に対して新しい指針を与える。

(7) エレクトロニクスの立場から

高濃度イオン注入による金属表層へのアルミ窒化物およびアルミ酸化物の合成は、アルミ表層の電氣的絶縁化を実現し、半導体Si基板中にOやNイオンを注入して形成する埋め込み絶縁層と同様に、Al材を用いたデバイス化にとって新しい可能性を開くものと考えられる。

(8) 薄膜形成への応用

薄膜形成を行う際、予めイオン注入した基板上にコーティングすることで、薄膜の機械的特性や電氣的特性が向上することは、薄膜形成の前処理としてのイオン注入による基板改質の有効性を示唆するものである。特に薄膜の基板との密着力が改善できることは、薄膜形成とイオン注入技術の融合、複合化が今後さらに進展するものと考えられる。

(9) 熱源としてのイオンビームの応用

イオンビームによるアニーリングが電気炉アニールに代替できることは、低温熱処理法として応用できることを示唆する。また、マスキングを用いたイオンビーム照射により、選択的アニーリングも可能となる。

論文目録

本研究に関する内容は、以下に示す学術雑誌およびプロシーディングに誌上発表した。

1. 学術雑誌

- [1] 著 者： S. Ohira, and M. Iwaki
論文名： Formation of AlN by nitrogen molecule ion implantation
論文誌： Nucl. Instrum. Methods, B19/20 (1987) 162-166.

- [2] 著 者： S. Ohira, and M. Iwaki
論文名： Characterization of aluminium surface layer implanted with nitrogen
論文誌： Mater. Sci. Eng., 90 (1987) 143-148.

- [3] 著 者： S. Ohira, and M. Iwaki
論文名： Aluminium surface modification by non-mass analyzed nitrogen ion beam
論文誌： Nucl. Instrum. Methods, B21 (1987) 588-590.

- [4] 著 者： 大平 重男, 日江井 香弥子
論文名： イオンプレーティングによる AlN 膜の作製
論文誌： 真空, 30 (1987) 477-480.

- [5] 著 者： S. Ohira, K. Hiei, and M. Iwaki
論文名： Properties of AlN films deposited on N-implanted Al
論文誌： Nucl. Instrum. Methods, B32 (1988) 66-70.

- [6] 著 者： S. Ohira, and M. Iwaki
論文名： Properties of oxide and nitride layers in aluminum produced by high dose ion implantation
論文誌： Mater. Sci. Eng., A116 (1989) 153-160.

- [7] 著 者： S. Ohira, and M. Iwaki
論文名： Oxygen irradiation effect in ion-beam-synthesized aluminum oxide layer
論文誌： Nucl. Instrum. Methods, B46 (1990) 413-416.

2. プロシーディング

- [1] 著 者 : S. Ohira, and M. Iwaki
論文名 : Formation of AlN layers by nitrogen ion implantation into aluminum
論文誌 : 理研シンポジウム, The 16th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako, (1985, 3月) pp. 69-72.
- [2] 著 者 : S. Ohira, and M. Iwaki
論文名 : AlN formation by N-implantation
論文誌 : イオン工学シンポジウム, Proc. 9th Symp. on ISIAT' 85, Tokyo (1985, 6月) pp. 493-494.
- [3] 著 者 : 大平 重男, 岩木 正哉
論文名 : Nイオン注入によるAlNの形成
論文誌 : 第1回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, 東京 (1985, 11月) pp. 27-35.
- [4] 著 者 : 大平 重男, 岩木 正哉
論文名 : イオン注入による窒化アルミニウムの形成
論文誌 : 第1回先端材料技術シンポジウム論文集 (SAMPE JAPAN), 東京 (1985, 12月) pp. 36-40.
- [5] 著 者 : S. Ohira, K. Kawashima, and M. Iwaki
論文名 : Formation of Aluminum Nitride single crystal by nitrogen ion implantation
論文誌 : 理研シンポジウム, The 17th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako (1986, 3月) pp. 221-224.
- [6] 著 者 : S. Ohira, K. Hiei, and M. Iwaki
論文名 : Characterization of AlN films prepared by ion implantation and overlay ion plating on aluminium
論文誌 : イオン工学シンポジウム, Proc. 10th Symp. on ISIAT' 85, Tokyo (1986, 6月) pp. 573-578.
- [7] 著 者 : 大平 重男, 日江井 香弥子
論文名 : イオンプレーティングによるAlN膜の作製とその特性
論文誌 : 第74回金属表面技術協会講演大会要旨集, 大阪 (1986, 10月) pp. 136-137.
- [8] 著 者 : 大平 重男, 日江井 香弥子, 岩木 正哉
論文名 : N注入したAl上に形成したAlN膜の特性
論文誌 : 第74回金属表面技術協会講演大会要旨集, 大阪 (1986, 10月) pp. 138-139.

- [9] 著 者 : S. Ohira, K. Hiei, and M. Iwaki
論文名 : Characterization of Aluminum surface layer implanted with oxygen
論文誌 : 理研シンポジウム, The 18th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako (1987, 3月) pp. 65-68.
- [10] 著 者 : 大平 重男, 日江井 香弥子
論文名 : イオンプレーティングによる AlN 膜の作製とその特性 (第2報)
論文誌 : 第75回金属表面技術協会講演大会要旨集, 大阪 (1987, 3月) pp. 202-203.
- [11] 著 者 : S. Ohira, K. Hiei, and M. Iwaki
論文名 : Formation of Al_2O_3 Layers by oxygen ion implantation into Al sheets
論文誌 : 法政大学シンポジウム, The 12th International Symposium of Hosei Univ. Application of Ion Beams in Materials Science, Tokyo (Sep. 1987) pp. 337-341.
- [12] 著 者 : S. Ohira, and K. Hiei
論文名 : AlN films prepared by RF ion plating
論文誌 : International Conference Solid Films and Surfaces (ICSFS-4) Hamamatu (Aug. 1987) p111.
- [13] 著 者 : 大平 重男
論文名 : イオン注入したアルミニウム表層の特性
論文誌 : 第78回軽金属学会講演予稿集, 仙台 (1990, 5月) pp. 167-168.

3. その他 (解説等)

- [1] 著 者 : 大平 重男
執筆章 : "II 応用篇, 第3部 物質篇, 第2章 非鉄金属"
書籍名 : 『イオン注入表層改質技術』 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉 監修,
(サイエンスフォーラム, 1987) pp. 175-190.
- [2] 著 者 : 大平 重男
表 題 : "イオンビームの金属加工への応用"
掲載誌 : トライボロジスト, 第41巻, 第11号 (1996) pp. 941-946.

4. 工業所有権

[1] 発明者：大平 重男，岩木 正哉

題 名：窒化アルミニウム層を有するアルミニウム材およびその製法

特許公告：平 4-65034

[2] 発明者：大平 重男，岩木 正哉

題 名：窒化アルミニウム層を有するアルミニウム材の製法

特許公告：平 5-24230

[3] 発明者：大平 重男，日江井 香弥子，岩木 正哉

題 名：結晶性窒化アルミニウム層を有するアルミニウム材の製造方法

特許公告：平 6-33456

[4] 発明者：大平 重男，岩木 正哉

題 名：結晶性酸化アルミニウム変成層を有するアルミニウム材の製法方法

特許公告：平 6-76659

謝 辞

本論文をまとめるにあたり，懇意なる御指導と御助言を賜りました東京工業大学理工学研究科原子核工学専攻 高木隆三教授に深甚なる感謝の意を表します。

また，有益なる御意見，御助言を賜りました東京工業大学原子核工学専攻 服部俊幸助教授，矢野豊彦助教授，井頭政之助教授，同無機材料工学科 井関孝善教授に心より感謝の意を表します。

本論文は，著者が㈱日軽技研（現在の日本軽金属㈱グループ技術センター）に勤務中に行った研究をまとめたもので，本研究におけるイオン注入実験は全て理化学研究所で実施されたものである。著者を委託研究生として受け入れて下さり，親身なる御啓発，懇切な御指導，御鞭撻ならびに御激励を賜りました理化学研究所 表面解析室（前ビーム解析室）室長 岩木正哉博士に深甚の感謝の意を捧げます。

また，イオン注入実験に関しては，理化学研究所 表面解析室のスタッフの皆様，およびこの研究室に関わった各企業の研究者，学生の皆様に多大な御協力と御支援を得ました。ここに，心より感謝の意を表します。

著者を理化学研究所に派遣し，本研究の遂行の機会を与えて下さいました㈱日軽技研元副社長 渡辺 亨氏に心より感謝の意を表します。

また本論文をまとめるにあたり，暖かい励ましと御支援を頂きました日本軽金属㈱グループ技術センター 河村 繁所長，日本軽金属㈱特許部 渡辺修一郎部長に心より感謝の意を表します。

本研究における各種分析は，全て㈱日軽分析センターで行われたものである。御支援を頂きました㈱日軽分析センター 世良正明社長に心より感謝の意を表します。

また，各分析担当者の皆様からは，多大な御協力と御指導を得ました。AES/XPS による測定・評価に関しては物理分析室 羽生佳正室長，電子顕微鏡は棚井 悟氏，X線回折は高田秀男氏，また FTIR は機器分析室 畦上 尚室長に有益な御討論を頂きました。ここに，厚く御礼申しあげます。

このほか，AlN膜の成膜実験，および実験全般をサポートして頂いた日江井香弥子氏（現東京都立大）に御礼申しあげます。