

失が深さ方向の分析に使える。従来放出電子の測定にはガスフロー型比例計数管が用いられ、これでは深さ分析をするだけの精度がないが、最近はおージェ分析に用いられた円管鏡型スペクトロメーターがこれに採用され、深さ分析がはじめられている¹¹⁾。鋼材表面に生成した反応層を調べるだけならこれは不要であるが、表面層内の組成変化にともなう結合状態の連続・不連続な変化を検出するにはエネルギー損失の測定が有用である。

文 献

- 1) M. H. LORETTO: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982), p. 1
- 2) Y. ISHIDA, H. ICHINOSE, and M. MORI: Proc. 10th Int. Congress Electron Microscopy, Hamburg, 2 (1982) p. 245
- 3) H. FÖLL 著, 大泊巖訳: 応用物理, 51 (1982)2, p. 221
- 4) K. TAKAYANAGI and K. YAGI: Trans. JIM, 24 (1982) 4 (掲載予定)
- 5) D. CHERNS: Phil Mag., 30 (1974), p. 549
- 6) B. JOFFREY, Y. KIHN, J. Ph. PEREZ, J. SEVELY, and G. ZANCHI: Proc. 9th. Int. Congress Electron Microscopy, Toronto, 3 (1978), p. 292
- 7) 浅岡照夫, 齋藤秀雄, 野川憲夫, 森川尚威, 石田洋一: 鉄と鋼, 69 (1983) 2, p. 109
- 8) 石田洋一, 小沢孝好: 日本金属学会報, 17 (1978), p. 806
- 9) 氏平祐輔: 第 19 回理工学における同位元素研究発表会パネル討論会要旨集, 2 (1982), p. 230
- 10) 新庄輝也: 同上, 2 (1982), p. 214
- 11) 鳥山 保: 同上, 2 (1982), p. 218

5. 鉄鋼へのイオン注入 (I)

—注入イオン分布へのスパッタリングの影響—

理化学研究所 岩木 正哉
吉田 清太

5.1 はじめに

真空中でイオンを用いる表面・表層処理技術は、近年めざましい発展を遂げ、各種産業とりわけ半導体産業においては重大な役割をはたしている。なかでも、イオン注入法は半導体素子作成における不純物ドーピング法として、LSI 製造工程には不可欠な技術となつている。これまでの実験的成果の上から、イオン注入法の特色は不純物ドーピングにおいて基板平面上の均一性がすぐれていること、深さ方向の分布の制御性が良いこと、また、添加量が正確であることがあげられる。また、工業的利用において室温で不純物を添加できることが魅力の一つにあげられた¹⁾。

この方法を鉄鋼表層特性の改質に利用することが、欧米を中心に 1970 年初期から試みられはじめた²⁾³⁾。し

かしながら、新しい複合材の社会的要求の欠如、コストの問題も当然のことながら、Cr や Ti などの金属イオン電流における大電流化等の装置自体の問題も多くかかえていた。このため、イオン注入による表層改質にかかわる研究は急速な進展をみるにいたらなかつた。

しかし、材料工学面での新しい材料を要求する動きが目増しに高まり、また、イオン工学におけるイオンビーム技術が進展するにつれ、イオン注入を金属学へ応用することが活発に試みられはじめた⁴⁾。主な研究としては表層の組成変化、注入イオンが占める格子位置、照射損傷の熱的な振舞いなどの材料特性にかかわる基礎的な研究から、溶液中や酸化雰囲気中での腐食や潤滑、無潤滑下での摩擦など応用的研究まで、幅広く行われている。

ここでは、金属へのイオン注入で最も基本的な研究である注入層の組成、すなわち、注入イオン分布に関して述べる。

5.2 低注入量での注入イオン分布

イオン注入によつて材料表層の組成は深さ方向に変化し、その変化の度合いは深さの関数として注入イオンの分布で表示される。注入イオン分布は一般に良く知られた LSS 理論⁵⁾と呼ばれる飛程理論を用いて計算された⁶⁾。この飛程理論にはいくつかの仮定が含まれている。その中で実測分布と比較する上で重要になるものは、基板が非晶質であること、すなわち、基板原子が注入イオンの入射方向から見てランダムに並んでいるということである。したがつて、単結晶へのイオン注入では、注入イオンが結晶軸にそつて深くまで侵入(チャンネルング効果)することを防ぐために、イオンの入射方向を軸に対し教度傾けることが、上記条件の近似となる。次に重要な仮定はイオン注入もイオンを照射する技術の一種であるから、入射イオン自身による表面の削り取り効果、いわゆるスパッタリング現象をとらなつていいる。しかし、この現象はイオンの照射量が少ない時(低注入量)は無視できるほど小さいため、この飛程理論では考慮していない。第 3 の仮定は、照射損傷の増加による増速拡散を無視していることである。この現象はイオン照射によつて熱平衡以上の格子欠陥が発生し、その欠陥の拡散に呼応して注入イオンが拡散することである。飛程理論においては、室温のような温度の場合、この効果は無視できるとしている。

シリコンへのイオン注入において注入したイオンの分布は、ラザホード後方散乱法、放射化分析法、二次イオン質量分析法などで測定されてきた。一般の注入条件では注入イオンの入射方向を例えば $\langle 111 \rangle$ から約 8 度傾け、注入量はスパッタリングが無視できるほど小さく、また注入中の基板温度は注入イオンビームによる温度上昇を抑止し、ほぼ室温に持つている。このような条件下でイオン注入された試料の実測分布は、LSS 理論で計算さ

れた分布と比較的よい一致を示した⁷⁾.

注入イオン分布 ($N(x)$) は LSS 理論によると次式のようなガウス分布で示される.

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left\{-\frac{(x-\bar{R}_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right\} \dots\dots\dots ①$$

この式において, D は注入量 (ions/cm²), x は表面からの深さ, \bar{R}_p は平均投射飛程 (最大濃度の深さ) で, ΔR_p はその標準偏差である. 一般に, 注入イオンが軽いほど, また, 注入イオンのエネルギーが高いほど, これらの値はより大きくなる.

鉄へイオン注入した Ni の分布を二次イオン質量分析法で測定した結果, 低注入量の場合, 最大濃度の深さは理論計算とよい一致を示すが, 注入イオンは予測よりも深くまで侵入していた⁸⁾. この深い侵入はイオン照射による格子欠陥と注入イオンビーム自身による温度上昇で増速拡散したものであると考えられる. 注入イオンビーム電流を低下させ, 温度上昇をおさえると, この増速拡散効果の影響を小さくすることができる⁹⁾¹⁰⁾.

5.3 高注入量での注入イオン分布

イオン注入に本質的ともなう, 注入イオン自身によるスパッタリングを, 多量注入においては無視することができない. 例えば, 注入イオンによるスパッタ率が 2 atoms/ion であるとする 10^{17} ions/cm² 注入を行う場合 24 nm 削り取られる. したがって, 注入イオンの飛程が浅い場合, 最大濃度は表面に近づく.

イオン注入中に起こるスパッタリングを考慮した注入イオン分布は次式で示される.

$$N(x) = K \int_0^L \exp\left\{-\frac{(x-\bar{R}_p-l)^2}{2\Delta R_p^2}\right\} dl \dots\dots\dots ②$$

ここでは, 注入イオンの単位時間あたりの注入イオン分布が①式で近似でき, スパッタ深さが l で, 最終的に L であると仮定した. また, K は $N(x)$ の x に関する積分値が注入量と等しいという関係から得られる定数である. この式における最大濃度の深さは $\bar{R}_p - L/2$ であり, $2\bar{R}_p$ 以上スパッタされると最大濃度は表面に現れる. また L が小さいときは, 分布の形はスパッタリングを無視したときのガウス分布とほぼ等しく, 最大濃度の深さのみ $L/2$ だけ浅くすればよい. しかし, L が大きくなると分布全体が少し広がるので注意を要す.

Fig. 5.1 に典型的な高濃度注入の分布を示す. 純鉄へのイオン注入は 40 keV の Ti を 10^{17} /cm² で行った. 図中の点線は LSS 理論によつて予測される分布を示し, 実線はスパッタリング効果を考慮して計算した理論分布である. 注入イオンの最大濃度は最表面で認められ, スパッタ率は 2~3 atoms/ion 程度であると考えられる. また, 注入イオンは理論予測よりも深い侵入を示し, これは前述した増速拡散によるものであると考えられる.

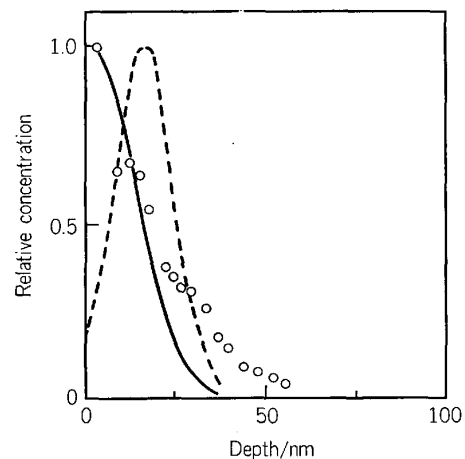


Fig. 5-1 Concentration profile of Ti implanted in pure iron with a dose of 1×10^{17} Ti/cm² at an energy of 40 keV. Solid and dotted curves indicate the theoretical distributions including and excluding the sputter removal effect, respectively.

このような分布を REYNOLDS ら¹¹⁾は 90 keV の Cr を鉄へ注入した場合について詳細に調べている. 注入量の増加にもなつて Cr の表面濃度は増加し, 1.5×10^{17} Cr/cm² の注入ではほぼ一定値になる. そのときの Cr の深さ方向の分布は最大濃度が最表面にあり, また, 注入イオンが増速拡散効果により予測よりも深くまで侵入していた. この増速拡散効果は注入イオンを深くまで侵入させる方法として役立つと考えられる.

5.4 おわりに

このように, 高濃度注入すると最大濃度は表面に現れ, それ以上注入しても注入したイオンの基板中の量はわずかに増加するが, 材料特性へのイオン注入効果の影響はとぼしいと思われる. HARTLEY ら¹²⁾や LI ら¹³⁾は N 注入鉄の耐摩耗性の向上や硬さの増加が, ある注入量以上になると飽和することを示した.

また, Ti を 40 keV, 1×10^{17} ions/cm² 注入した純鉄と 150 keV, 5×10^{16} ions/cm² 注入したものの電気化学的性質を比較するとほぼ同様な性質を示す. したがって, 注入イオンのエネルギーを高くし, スパッタ効果の影響を小さくするような条件で注入した方が良いと思われる.

文 献

- 1) 難波 進: イオン注入技術 (エレクトロニクス技術全書 8), (1973) [工業調査会]
- 2) S.T. PICRAUX, E.P. EERNISSE, and F.L. VOOK: Applications of Ion Beams to Metals (1973) [Plenum Press, New York]
- 3) J.F. ZIEGLER: New Uses of Ion Accelerators (1975) [Plenum Press, New York]
- 4) J.K. HIRVONEN: Ion Implantation. Treatise on Materials Science and Technology 18 (1980) [Academic Press, New York]

-
- 5) *J. LINDHARD, M. SCHARFF, and H.F. SCHIOTT*: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., 33 (1963), p. 14
- 6) *G. DEARNALEY, J.H. FREEMAN, R.S. NELSON, and J. STEPHEN*: Ion Implantation Appendix 3, (1973), p. 766
- 7) *K. GAMO, M. IWAKI, K. MASUDA, S. NAMBA, S. ISHIHARA, and I. KIMURA*: Jpn. J. Appl. Phys., 10 (1970), p. 523
- 8) *M. IWAKI, H. HAYASHI, A. KOHNO and K. YOSHIDA*: Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981), p. 31
- 9) *M. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI, and K. YOSHIDA*: Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983), p. L165
- 10) *N.E.W. HARTLEY*: Thin Solid Films, 64 (1979), p. 177
- 11) *G.W. REYNOLDS, A.R. KNUDSON, and C.R. GOSSETT*: Nucl. Instrum & Methods 182/183 (1981), p. 553
- 12) *G. DEARNALEY and N.E.W. HARTLEY*: Thin Solid Films, 54 (1978), p. 215
- 13) *H.T. LI, P.S. LIU, S.C. LU, H.H. WANG, and K. TAO*: Nucl. Instrum. and Methods., 182/183 (1981), p. 915
-

「鋼材の表面物性とその評価技術—(II)分析技術—」は、「鉄と鋼」第69年第14号(1983年10月号)に掲載予定、目次は以下のとおりです。

6. 鉄を中心とした物質の表面分析用標準試料群の調製とその応用性
7. 鉄鋼表面分析のためのX線光電子分光法
8. AESによる定量分析と状態分析に関する研究
9. 鉄鋼表面酸化皮膜の深さ方向の組成分布の定量
10. 低速イオンによる合金の表面損傷