

鉄および鉄-チタン合金薄膜への低エネルギー窒素イオン注入

大谷三郎 渡邊正則 岩本信也

株式会社イオン工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 8 (1995), pp. 851-856

Low Energy Nitrogen Implantation into Iron and Iron-Titanium Alloy Thin Films

Saburo Ohtani, Masanori Watanabe and Nobuya Iwamoto

Ion Engineering Research Institute Corp., Osaka

To solve the problems such as shallow and nonuniform distribution of implanted atoms, implantations with a low acceleration voltage ranging from 200 to 2000 V into Fe, Fe-9 at%Ti and Fe-19 at%Ti evaporated thin films held at the temperatures ranging from 270°C to 400°C were conducted. The effects of substrate temperatures, the implantation energies and current densities on the depth profiles of implanted nitrogen atoms were examined using secondary ion mass spectroscopy. Binding energies of N 1s electron and crystal structures of the implanted layers were also examined using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction, respectively. When the substrates were kept at 300~400°C, the redistribution due to the diffusion effect of the implanted nitrogen atoms was observed even when the energy as low as 1000 eV was used. Although the nitrogen atoms implanted in the Fe thin films showed nonuniform distribution, almost homogeneous and deep distributions of the nitrogen atoms were obtained in the case of the Fe-9 at%Ti thin films. This can be attributed thermodynamically to the preferential binding between titanium and nitrogen atoms. It was, however, recognized that the depth profiles of the nitrogen atoms implanted into the Fe-19 at%Ti thin films became shallower than those into the Fe-9 at%Ti thin films. It can be considered that the reason why the diffusing movement of the implanted atoms occurred at a lower temperature than that of ion-nitriding treatment is due to nonnecessity of the nitride formation at the substrate surface by forcing direct implantation of nitrogen atoms into surface layers.

(Received December 19, 1994)

Keywords: *ion implantation, nitrogen, depth profile, nitride, iron-titanium alloy, low energy, diffusion*

I. 緒 言

イオン注入法は、材料表面に低温で制御性良く任意の元素を添加できるのみならず、改質部の剝離の恐れも少ないなどの特徴を有している。しかしながら、材料の表面改質にイオン注入法を適用する際の大きな問題に、注入原子が表層部の薄い領域に不均一に分布し、イオン注入による改質効果が安定して持続しないことなどが挙げられている。これらの点の改善方法の一つとして、注入原子の拡散再分布が可能となるよう基材温度を調節しながらイオン注入を行うやり方が効果的と考えられる。特に鉄基材中における窒素のように拡散速度の大きい元素のイオン注入においては、この方法は有効な手法となり得ることが期待される。著者ら⁽¹⁾⁽²⁾は、鉄基材に窒素を高温でイオン注入すると、注入された窒素が材料表面側に移動して、表層部が高濃度となる不均一な分布となるが、鉄に安定な窒化物を形成する元素を含有させた鉄-チタン合金あるいは鉄-ボロン合金を基材に用いることによって、広い深さ範囲に均一濃度をもつ窒素分布が得られることを報告してきた。

これらの報告は質量分離した N_2^+ イオンを 3×10^{11} J/mol (300 keV) の高いエネルギーを用いて注入したものである。また、これまでに報告されているイオン注入による金属の表面改質に関する研究も、そのほとんどは 3×10^{10} J/mol (30 keV) 以上のエネルギーを用いて行われている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら比較的低い温度の熱拡散を利用して注入原子を材料内部に移動させる方法をとる場合には、必ずしも処理コスト高に繋がる高エネルギーを用いて注入原子を深い位置に注入する必要はないと考えられる。また、加速エネルギーの大きさに依存しなければ、窒素イオン中の N^+ と N_2^+ を質量分離する必要もないと考えられる。

一方、熱拡散を利用した鋼材の窒化法としてイオン窒化が広く実用されているが、この方法は通常、数百 Pa の N_2+H_2 ガスプラズマを用い、500°C以上の温度で処理されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。しかしながら、鉄中の窒素の拡散距離を報告されている⁽⁸⁾振動数項(D_0)および活性化エネルギー(Q)を用いて求めてみると、さらにそれよりも低い温度を用いても、表層のごく浅い位置に注入された原子を数 μm あるいはそれ以上の深さにまで移動、再分布させることが可能なことが予見される。

本研究では、従来のイオン窒化法にて用いられているよりも低い400°C以下の温度に保持した鉄および鉄-チタン合金薄膜に質量分離を行わない2000 V以下で加速した、低エネルギー窒素イオンを用いて注入することによる広い深さ領域の均一改質層が得られる可能性について検討を行った。

II. 実験方法

(100)方位のシリコンウェハー上に、イオンビームスパッタリング法を用いて蒸着したFe, Fe-9 at%Ti および Fe-19 at%Ti 合金薄膜をイオン注入用基材とした。装置内を約 6×10^{-4} Pa以下に排気した後、99.999%の高純度アルゴンのイオンビームを用いて、99.9%鉄ターゲットをスパッタリングして約0.08 nm/sの成膜速度で鉄薄膜を、また、99.9%鉄ターゲットと99.9%チタンターゲットを同時にスパッタリングして0.10~0.12 nm/sの成膜速度で鉄-チタン合金薄膜を、250°Cに保持した約5 mm×10 mm×0.5 mmのシリコン基板上に蒸着した。

蒸着層の厚さは本実験における窒素分布深さを十分越える4.5~6.0 μm に調整した。オージェを用いて測定した各蒸着層の化学組成をTable 1に示す。Xe⁺イオンでスパッタリングして試料表面層数十nmを除去した後、酸素等の吸着を防ぐため、Xe⁺イオンでスパッタリングしながら測定したもので、酸素や炭素などの不純元素は、いずれも検出限界以下である。

これら金属薄膜を蒸着した試料を多極磁界大電流型(バケット型)イオン源を備えた真空槽に取り付け、槽内を 6.6×10^{-4} Pa以下とした後に、99.999%の高純度窒素ガスをイオン源に導入し、約 1.0×10^{-2} Paの真空下で窒素イオン注入を行った。窒素イオンビームの電流密度は主として0.48 A/m²としたが、電流密度の影響を検討する実験目的のためには0.24~1.0 A/m²に変化させた。本研究において主として用いた0.48 A/m²の電流密度で7.2 ks照射におけるイオン数は 2.2×10^{22} ions/m²の量に相当する。ただ、用いた装置には質量分離器を備えていないため、窒素イオン中にはN₂⁺イオンとN⁺イオンが混在しており⁹⁾、注入窒素原子数はイオン数より5割程度多いと考えられる。

窒素イオンの加速電圧には主として1 kVを用い、加速電圧の影響をみる実験では200~2000 Vの間で変化させた。

試料温度は試料に装着した熱電対を用いて測定した。窒素イオン衝撃による昇温は130°C以下に留まることを確認し、試料ホルダーの裏面に備えられているヒーターを用いて、試料を270~400°C間の所定温度に昇温、保持した。

イオン注入後の窒素の深さ方向分布はKratos社製の二次イオン質量分析装置(SIMS, S1030)を用いて分析した。一次イオ

ンには、9 kVで加速したO₂⁺イオンを用い、二次イオンとして磁場アナライザーで分離された質量数14.0のN⁺を電子倍增管を用いて測定した。装置内の真空度は約 3×10^{-6} Paである。得られたN⁺二次イオンのカウント数を窒素原子濃度に近い数値とするため、同時期に測定したイオン窒化した工具鋼、SKD11鋼(オージェで測定した表層部の窒素濃度:19 at%)におけるカウント数で除して、19を乗じた値で表示した。XPSを用いて測定した窒素濃度と比較すると0.9~1.3倍の値となっている。また、分析後、O₂⁺イオン照射によるスパッタリング深さを測定し、比例計算によりスパッタリング時間を深さに換算した。

結晶構造は理学電機社製のX線回折装置(XRD, RINT-7200)を用いて調べた。X線源にはCuK α を用い、X線の入射角度を表層部約300 nm深さまでの情報が主として得られる3°とした。また、注入窒素原子および基材原子を構成する電子の結合エネルギーはVG Scientific社製の光電子分光分析装置(XPS, ESCASCOPE)を用いて、窒素濃度が大きく変化する表層部数十nmをアルゴンイオンでスパッタリングして除去した後、MgK α を線源とするX線を照射して測定した。

III. 実験結果

Fe, Fe-9 at%Ti および Fe-19 at%Ti を含有する鉄-チタン合金薄膜に1 kVで加速した窒素イオンを270~400°Cの温度で7.2 ks間注入した試料における窒素の深さ方向分布に及ぼす試料温度の影響をFig. 1に示す。Fe薄膜に270°Cで注入された窒素は0.2 μm 以下の表層部に分布し、320~350°Cで注入すると窒素分布深さは1.0 μm 近くに達する。ただ、表層部と内側で濃度の異なる不均一な分布を示している。

一方、Fe-9 at%Ti合金薄膜の場合、270°Cで注入された窒素は、0.4 μm 以下の範囲に存在し、320°C以上になると1.5 μm を超える深さに広がる分布を示した。分布深さは基材温度の上昇に伴って増大し、400°Cでは基材内部に向かってやや漸減しながら3 μm 近くの深さまで到達する比較的均一な窒素分布が得られている。しかし、320°C以上に保持したFe-19 at%合金薄膜においては、チタン含有量の少ないFe-9 at%Ti合金薄膜におけるよりも高い濃度で均一に広がるが、浅い分布を示した。また、注入時の基材温度がさらに高くなっても窒素分布形状に顕著な違いは認められなかった。

Fig. 2は各試料における窒素濃度が表面部の半分となる深さと窒素イオン注入時間の関係を両対数グラフに示したものである。Fe-9 at%Ti合金薄膜においては両者の傾斜は1/2(分布深さは時間の平方根に比例)に近く、窒素の拡散が影響していることを示しているが、Fe薄膜およびFe-19 at%Ti合金薄膜においては両者はほぼ1:1の関係にあり、分布深さは窒化物の生成分解反応と関与しているか、あるいは単に注入量と関連していることを示すものと考えられる。

上述の結果はいずれも窒素イオンの加速電圧として1 kVを用いたものであるが、次に、窒素分布深さに及ぼす加速電圧の影響について検討を行った。Fig. 3は、0.48 A/m²の窒素イオンを350°Cで7.2 ks間注入した試料について、窒素濃度が表面部の半分となる深さと窒素イオンの加速電圧の関係を示した

Table 1 Atomic ratio in thin films deposited on silicon measured by AES. (at%)

Specimen	Fe	Ti	O	N	C	Ar
Fe	100	—	<1.7	<1.0	<1.0	<0.3
Fe-9 at%Ti	91.5	8.5	<1.7	—	<1.0	<0.3
Fe-19 at%Ti	81	19	<1.7	—	<1.0	<0.3

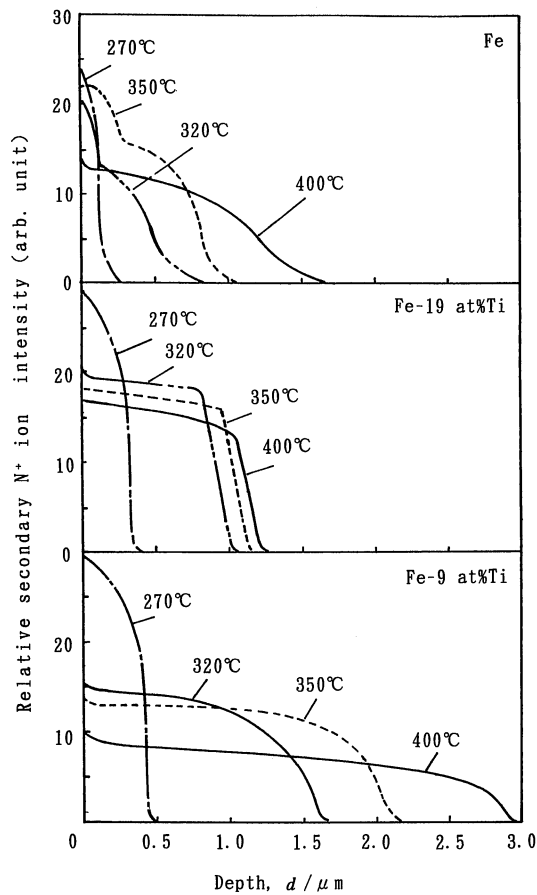


Fig. 1 Depth profiles of nitrogen in Fe and Fe-Ti alloy thin films implanted with nitrogen ions at various target temperatures. (current density; 0.48 A/m², acceleration voltage; 1 kV, time; 7200 s)

ものである。いずれの蒸着薄膜においても 200 V 加速では窒素の浅い分布しか得られないが、200 V から 1 kV にかけて窒素分布深さが急速に増加しており、1 kV 程度の加速電圧によって十分広い深さ領域の窒素分布を得ることが可能なことを示している。

基材中の窒素分布は、窒素の注入速度によっても影響を受けることも考えられる。Fig. 4 は 1 kV で加速した窒素イオンを 350°C で 7.2 ks 間注入した時の窒素分布に及ぼす注入速度と比例関係にある窒素イオンの電流密度の影響を示したものである。Fe 薄膜においては、窒素イオン電流密度を増すと試料中の窒素濃度が高くなり、窒素分布深さの増加は小さい。一方、鉄-チタン合金薄膜では窒素濃度とともに、分布深さも増大しており、鉄薄膜におけるよりも大きい窒素イオン電流密度になるまで窒素分布深さの増大が認められる。

Fig. 5 は、Fe, Fe-9 at%Ti および Fe-19 at%Ti 合金薄膜に 1 kV で加速した窒素イオンを注入した時の X 線回折像を示したものである。350°C で窒素イオンを注入した Fe 薄膜においては、従来から報告されてきた高エネルギー窒素イオン注入におけると同様⁽¹⁰⁾の、 γ' -Fe₄N および ϵ -Fe_{2.5}N に相当する回折像が認められる。これに対し、Fe-9 at%Ti 合金薄膜において

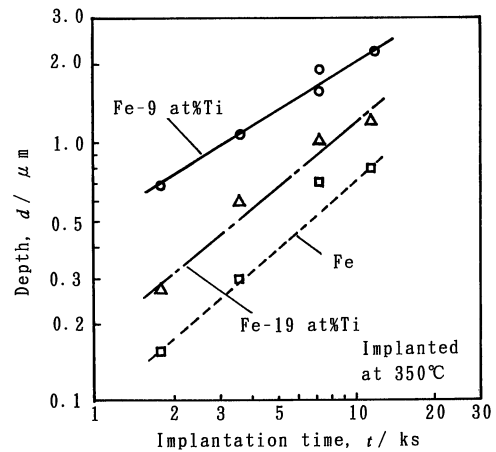


Fig. 2 Relationship between d and implantation time. d is defined as the thickness, where nitrogen ion counts are half as large as the maximum in nitrogen depth distribution. (temperature; 350°C current density; 0.48 A/m², acceleration voltage; 1 kV)

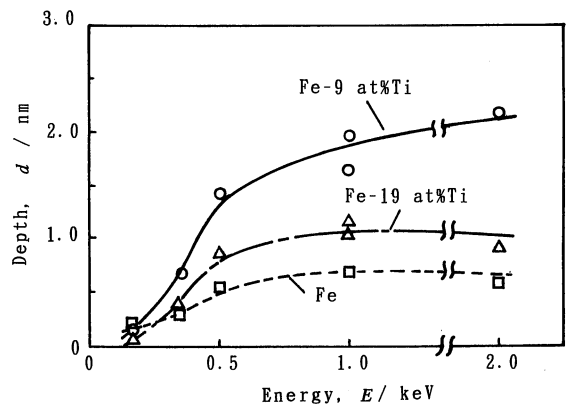


Fig. 3 Effect of acceleration voltage on d , where nitrogen ion counts are half as large as the maximum in nitrogen depth distribution. (temperature; 350°C, current density; 0.48 A/m², time; 7200 s)

は、270°C で窒素イオンを注入すると γ' -Fe₄N(100)面による回折像より若干低角度(高面間隔)位置を中心にブロードな回折像を示し、また、350°C においてもほぼ同位置に、270°C におけるよりも半値幅の小さい回折像が認められる。400°C になるとこの回折像は消失し、かわって TiN(100)面に近い位置に回折像が出現している。前者に対しては(Fe, Ti)₄N、後者は(Fe, Ti)N のような複合組成の窒化物が考えられる。また、Fe-19 at%Ti 合金薄膜においても Fe-9 at%Ti 合金薄膜におけるよりさらに低角度位置に同様の回折像を示した。

Fig. 6 は、Fe および Fe-9 at%Ti 合金薄膜に 1 kV で加速した窒素イオンを注入した試料の N 1s 電子の結合エネルギーを示したものである。Fe 薄膜に 350°C で窒素イオンを注入したものは Fe-N 結合を示す 3.838×10^7 J/mol(397.8 eV) をピークとしたスペクトルを示している。これに対し、Fe-9

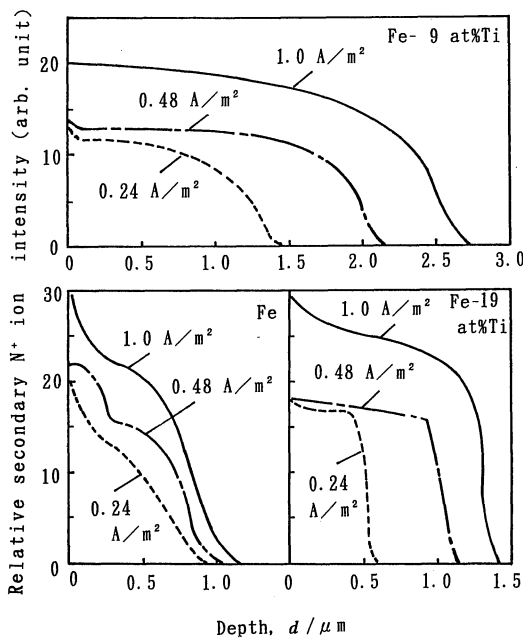


Fig. 4 Effect of current density of nitrogen ions on the nitrogen depth profiles in Fe and Fe-Ti alloy layers implanted at 350°C for 7200 s.

at%Ti合金薄膜においては、270°Cで0.48 A/m²の窒素イオンを注入したものは、 3.838×10^7 J/mol(397.8 eV)のほかTi-N結合におけるN 1s電子の結合エネルギーに相当する 3.833×10^7 J/mol(397.3 eV)にピークが認められ、注入窒素は鉄とチタンの両者と結合しているが、350°Cになると後者のピークがより顕著に現れ、チタンとの結合が多くなることを示している。ただ、350°Cでも窒素イオン電流密度を1.0 A/m²に増大させると鉄との結合の割合が増し、前者と後者が重畳したスペクトルを示した。

Fe 2p_{3/2}電子の結合エネルギーのピーク位置はいずれの試料においても顕著な変化はみられなかった。また、Ti 2p_{3/2}電子のピーク位置は窒素注入によって 4.381×10^7 J/mol(454.1 eV)から 4.392×10^7 J/mol(455.2 eV)に移動した。窒素と結合することによって変化したものと考えられる。

IV. 考 察

熱拡散を伴わないような低い温度で注入された原子は、基材中の原子と衝突を繰り返す過程でエネルギーを失って遂には停止する。注入原子の分布をTRIMプログラム⁽¹¹⁾を用いて求めると、1 kVで加速されたN₂⁺およびN⁺イオンは、表面からわずか数nm以下の深さに分布するに過ぎない。この狭い領域

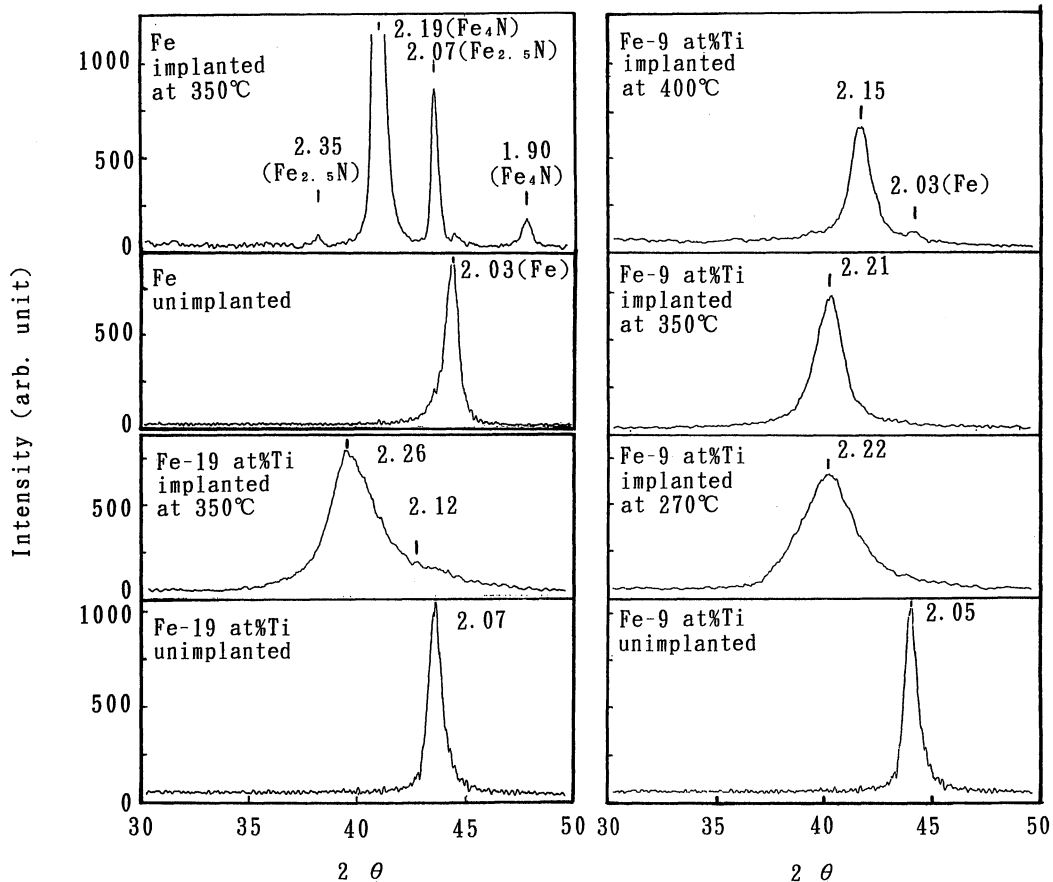


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Fe and Fe-Ti alloy thin films implanted with nitrogen ions at an acceleration voltage of 1 kV.

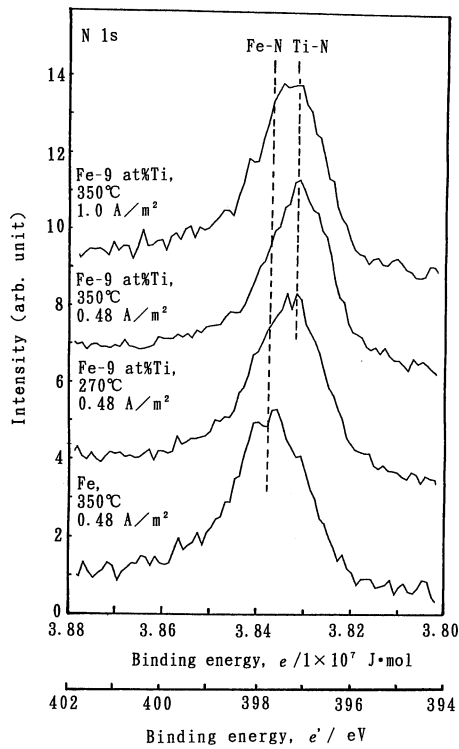


Fig. 6 Binding energies of N 1s electron in Fe and Fe-9.0 at%Ti alloy implanted with nitrogen ions at an acceleration voltage of 1 kV.

内に注入された窒素が、その数百倍の深さに分布する結果が得られたことは、注入時の温度に応じて内部に拡散移動したことを示すものである。270°Cの低温度においてはその移動距離が小さく、表層部の狭い領域に留まっているが、320~350°Cの温度になると、1 μm を超える深さ領域に再分布することがわかった。

注入された窒素の多くは、鉄あるいはチタンと結合してこれらの窒化物を生成しているとみられるが、270°C以下の低い温度においては、狭い領域に注入された窒素同士が結合して、N₂ ガスとして存在したり、Guglielmi ら⁽¹²⁾ が報告しているように表面から放出するものも多いと考えられる。

また、表層部に留まっている窒素は注入イオン自身によってスパッタリングされる。Fig. 1 の実験におけるスパッタリング量を測定すると、約 160 nm 深さに達していた。したがって、注入原子がこれらの原因によって逸散するのを防ぐためには、基材温度を高くして、注入時に注入原子を内部に拡散移動させることが重要である。

320~350°C で Fe 薄膜に注入された窒素は、表層側は高濃度で内側がそれより低濃度の不均一な分布を示した。表層側では窒素が次々と補給される結果、窒素比率の高い ε-Fe₃N (x=2~3) が生成し、内側ではこの温度で平衡相⁽¹³⁾ の γ'-Fe₄N が生成しているものと考えられる。

一方、同温度範囲で窒素注入を行った Fe-9 at%Ti 合金薄膜においては、Fe 薄膜におけるよりも深い、比較的均一な窒素分布が得られた。チタンは鉄より窒化物の生成自由エネルギーが小さいため、注入時に鉄窒化物が生成しても、それが分解し

て拡散移動し、チタンと再結合することによって内部に比較的均一に広がる分布が形成されるものと考えられる。

この点を検証するため、鉄窒化物薄膜を蒸着し、さらにその上に鉄-チタン合金薄膜を蒸着した複合層を作製し、これを 350°C に加熱した時の窒素の挙動を調べた。鉄窒化物は 250°C に保持したシリコン基板上に鉄ターゲットをアルゴンイオンでスパッタリングして蒸着すると同時に窒素イオンを照射することにより、0.4 μm 厚さの鉄窒化物薄膜を蒸着した。オージェを用いて分析した窒素濃度は 18 at% であった。また、その上に、鉄ターゲットとチタンターゲットを同時にスパッタリングして、0.8 μm 厚さの Fe-13 at%Ti 合金薄膜を蒸着した。

この複合層を 0.1 Pa の希薄アルゴン雰囲気中で 350°C, 1 h 加熱した前後における SIMS 分析結果を Fig. 7 に示す。鉄窒化物薄膜中に存在していた窒素の大部分は、加熱により鉄-チタン合金薄膜中に移動し、蒸着時の鉄窒化物薄膜の約 1.5 倍の深さの範囲に、ほぼ均一に分布することが確認された。この時の窒素濃度は蒸着時の鉄窒化物薄膜におけるより低く、その分、深さ範囲が増大したものと考えられる。

320°C 以上の温度で Fe-9 at%Ti 合金薄膜に注入された窒素の多くが、内部に拡散移動する結果、表層部の窒素濃度が低下し、注入イオンによるスパッタリングや N₂ ガスとして逸散する量も少ないと考えられる。

Fe-19 at%Ti 合金薄膜においても、注入窒素の多くはチタンと結合しているとみられるが、チタン含有量が多いため、拡散可能な深さに達する前に、より多くの安定な窒化物が生成される結果、Fe-9 at%Ti 合金薄膜にくらべて浅い窒素分布深さを示したものと考えられる。このことは、Fig. 2 に示したように、この合金薄膜における窒化深さが、注入時間(=注入量)にほぼ比例して増大したことも符合する。また注入時の温度が 320°C から 400°C に高くなっても、窒素分布深さの増加度合いは小さく、分布形状に顕著な変化が生じなかった理由として

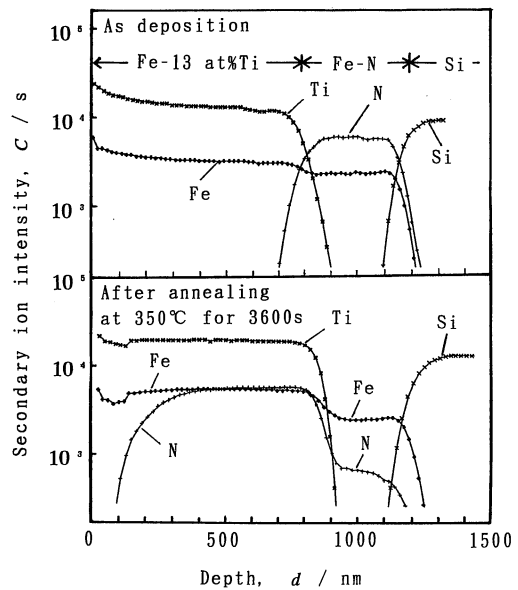


Fig. 7 SIMS depth profiles for multiple layers of Fe-Ti and Fe-N before and after annealing at 350°C for 3600 s.

は、生成される窒化物が安定であるため、鉄窒化物のように温度を高くしても、分解しないことによるものと考えられる。

ところで本実験において用いた温度域は、現在実用化されているイオン窒化処理温度よりかなり低い⁽⁵⁾⁽⁶⁾。鋼材のイオン窒化法において一般に行われている500~550°C、数時間の処理においては、窒化層厚さは、ほぼ基材中の窒素の拡散速度によって決定されているが、その初期の段階においてはそれが窒化物を生成する反応によって律速されることが報告されている⁽⁶⁾。したがって、本研究におけるような300°C台の低い温度でイオン窒化を行おうとすると、表面における窒化物生成反応が十分行われないものと考えられる。これに対し、イオン注入においては窒素が鋼中に原子の状態が強制的に添加されるため、表面層に窒化物を生成する過程を必ずしも必要とすることなく、直ちに窒素の拡散が可能であることから、表面反応を必要とするイオン窒化法におけるよりも低い温度においても内部に拡がる窒化層が得られたものと考えられる。

V. 総 括

270~400°Cの温度に保持したFe, Fe-9 at%Tiおよび19 at%Ti合金薄膜に、200~2000 Vで加速した低エネルギー窒素イオンを注入した際の窒素の深さ方向分布、結晶構造および結合状態について検討し、下記の結果を得た。

(1) 鉄あるいは鉄-チタン合金薄膜を、現在、実用されているイオン窒化処理温度より低い320~400°Cの温度に保持することによって、1 kV程度の低い加速電圧による窒素イオン注入においても、内部に広がる窒素分布が形成された。

(2) この時の注入窒素は、Fe薄膜では表層部における濃度の高い不均一な形に再分布するのに対し、Fe-9 at%Ti合金薄膜においては、ほぼ均一濃度で、Fe薄膜におけるより深い分布を示した。しかし、チタン量の多いFe-19 at%Ti合金薄膜になると、Fe-9 at%Ti合金薄膜におけるよりも濃度が高い一

方、深さの浅い窒素分布を示した。

(3) 320~400°Cの温度で窒素注入した鉄-チタン合金薄膜のX線回折像は純粋な窒化チタンに相当する角度からのずれが認められ、チタンのほかに鉄を含む複合組成の窒化物が生成しているとみられるが、XPSの結果では、窒素は主としてチタンと結合していることを示した。

こうしたことから鉄-チタン合金薄膜における均一濃度での分布は、注入された窒素が拡散して表層部から順次、チタンと優先的に結合することによる再分布に対応しているものと考えられる。

文 献

- (1) 大谷三郎, 渡邊正則, 高木俊宜: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1199.
- (2) S. Ohtani, Y. Mizutani and T. Takagi; Nucl. Instr. and Meth., **B80/81**(1993), 336.
- (3) M. Piette, G. Terwagne, W. Möller and F. Bodart; Mater. Sci. Eng., **B2**(1989), 189.
- (4) D. L. Williamson, Li Wang, R. Wei and P. J. Wilbur; Mater. Letters, **9**(1990), 302.
- (5) 曾根 匠, 山中久彦: 日本金属学会誌, **40**(1976), 908.
- (6) 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 今井孝一, 古都 敏, 国瀬 悟: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1066.
- (7) A. Szasz, D. J. Fabian, A. Hendry and Z. Szaszne-Csuh; J. Appl. Phys., **66**(1989), 5598.
- (8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1987), 25.
- (9) 石川順三: イオン源, アイオニクス, (1986), 333.
- (10) G. Longworth and N. E. W. Hartley; Thin Solid Films, **48**(1978), 95.
- (11) J. P. Biersach and L. G. Haggwark; Nucl. Instr. and Meth., **174**(1980), 257.
- (12) M. Guglielmi, A. Oliani and S. Tosto; Appl. Surf. Sci., **10**(1982), 466.
- (13) A. M. Vredenberg, C. M. Perez-Martin, J. S. Custer, D. O. Boerma, L. de Wit, F. W. Saris, N. M. Pers, Th. H. Keijsers and E. J. Mittemeijer; J. Mater. Res., **7**(1992), 2689.