

論文

## ナノインデンテーションによるイオン注入材の評価

谷口昌平<sup>\*1)</sup> 北原明治<sup>\*2)</sup> 若山修一<sup>\*3)</sup> 江里口映子<sup>\*4)</sup> 陶山直樹<sup>\*4)</sup>

Characterization of silicon and carbon dual ion-implanted metals with a nano-indentation

Syouhei TANIGUCHI, Akiharu KITAHARA, Shuichi WAKAYAMA, Eiko ERIGUCHI and Naoki SUYAMA

**Abstract** The dual ion implantation of silicon and carbon into copper (99.9%), iron (99.9%), SKD11 steel and SUS304 austenitic stainless steels was carried out with a MeV energy ion accelerator. The cross-section of the implanted layer were observed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The surface layers of the implanted substrates were investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and a transmission electron microscope (TEM). The hardness of the samples was tested with a nano-indentation. It was found with XPS Si (2p) spectra and TEM that a part of the Si ions and C ions formed an amorphous layer of SiC, carbide and metals by dual ion-implantation. The hardness of the dual ion-implanted steels were improved. The mechanism of hardness was suggested by cross-sectional TEM images.

**Keywords:** Dual ion-implantation, Si ion, C ion, SiC, SEM, EDS, XPS, TEM, Nano-indentation

## 1. はじめに

イオン注入による表面改質法は、熱処理を伴わず任意のイオンを添加し、表層に合金、化合物層の形成や結晶構造を変化させることなどが可能な手法として知られている。注入したイオンは、深さ方向にガウス分布するために、剥離や寸法変化が少なく、さらに、熱処理が必要ないので最終寸法を変えずに、表面特性の改善を図ることが可能であり、精密金型・部品への応用に適していると考えられる<sup>1)</sup>。

注入するイオンは1種類だけではなく、Ti+C<sup>2,3)</sup>、Cr+C<sup>4)</sup>、V+C<sup>5)</sup>、Cr+N<sup>6)</sup>、Mo+N<sup>7)</sup>、B+N<sup>8,9)</sup>などの二重イオン注入の報告も増えている。二重イオン注入では、注入イオン同士が結合し化合物を形成すること、基板原子と結合して2種類の化合物を形成すること、両者が混合した層を形成することなどが考え

られ、単独注入に比べて、多彩な効果が期待できる。また、エネルギーを変えることにより注入深さが変わるので、多層構造層の形成も可能である。

従来から行われているイオン注入による表面改質は、イオンのエネルギーは、数10~150keVであり、このため、サブミクロン以下の改質層しか得られなかった。これに対し、MeVオーダーの加速エネルギーでは、数μmの深さまで改質が可能である。さらに試料表面のスパッタリングによるエッチングが少なくなり、多量に注入しても表面は後退しないため高濃度注入が可能となる<sup>10,11)</sup>。

そこで、金属試料の表層にセラミックス層を形成し、機械的特性を向上させることを目的に、セラミックスの構成元素である2種類のイオンを同一基板上に、MeVイオン注入を試みた。本研究では、形成するセラミックスとして耐高温酸化性に優れ、また高温領域において強度低下がなく<sup>12)</sup>、高硬度を有することから、CVDなどにより鉄鋼材等へのコーティングに利用されている<sup>13,15)</sup> SiCについて検討するため、Si+Cイオン注入を行った。そして、注入試料の機械的特性を評価するために、ナノ

\*1) 表面技術グループ (現放射線応用技術グループ),

\*2) 放射線応用技術グループ, \*3) 東京都立大学工学部

\*4) 財団法人材料科学技術振興財団

インデンテーション試験を行った結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料及びイオン注入

注入試料として、直径30mm、厚さ5mmの純銅(99.9%)、純鉄(99.9%)、SUS304(JIS規格化学成分(Wt%);Cr:18.00~20.00, Si:8.00~10.50, Mn:<2.00, Si:<1.00, C:<0.08, Fe:その他)及びSKD11(JIS規格化学成分(Wt%);Cr:11.00~13.00, C:1.4~1.6, Mo:0.80~1.20, Mn:<0.50, V:0.20~0.50, Si:<0.40, P:<0.030, S:<0.030, Fe:その他)を用いた。それぞれ最終段階で1 $\mu$ mのダイヤモンド粒による鏡面研磨を施し、アセトンによる超音波洗浄後、注入チャンバに設置した。Fig. 1に示すタンデム型イオン加速器(HV-4117HC:ハイボルテージ・エンジニアリング・ヨーロッパ社製)により、イオン注入した。イオン源はセシウムスパッタ型を用い、イオン生成物質として、Si粉末およびグラファイト粉末を用いた。2重イオン注入は、Si注入後にC注入を行った。エネルギーは、両イオンが等しい深さに注入されるように、シミュレーション(TRIM92コード)により計算した結果から選択し、Table 1の条件で行った。試料は注入ラインの最後部にあるファラデーカップの底に、導電性のカーボン製両面テープにより取り付け、イオン電流を測定した。照射面積は、直径20mmの円形とし、イオン電流と照射面積から、注入量を随時コンピュータにより計算してもとめた。照射中の試料の温度制御は行っていないが、温度上昇を防ぐために試料台を水冷しながら注入した。イオン注入中の真空度は10<sup>-4</sup>Pa以下であった。

### 2.2 組成および構造分析

注入後の試料は、走査型電子顕微鏡(SEM)・エネルギー分散形X線分析(EDS)による断面観察及び元素分析を行った。EDS分析の測定対象元素は、注入イオン種であるSi, Cと注入基板を構成する元素とした。

注入イオンの化学結合状態を調べるために、X線光電子分光分析法(XPS)により、Si(2p), C(1s)の化学シフトを分析した。X線源はMgK $\alpha$ 線400Wを用い、測定範囲は800 $\mu$ mで測定した。Si, Cが最も多く存在する深さまで加速電圧4kVのArイオン銃により、スパッタ領域3mm $\times$ 3mmでスパッタを行った。Si(2p), C(1s)のXPスペクトルは、ピーク分離し、生成化合物の割合をもとめた。

注入層断面の微視的構造を透過型電子顕微鏡(TEM)により解析した。TEM試料は、収束イオンビーム(FIB)により作成し、断面TEM像および電子線回折像を得た。

### 2.3 機械的性質の評価

注入試料及び未注入試料の硬さは、バーコピッチ圧子を用いた押込試験機ナノインデント(NTS社)により、測定した。測定は、深さ方向の硬度分布が得られるContinuous Stiffness Method(CSM)(16)モードで行った。1基板あたり10回測定を行い、平均値をもとめた。また、圧子痕の断面をTEMにより観察した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 注入層の分析

注入試料の断面をSEMで観察し、EDSで元素分析しマッピングした結果をFig. 2示す。全ての試料において、SiとCは、等しい深さに分布していることが明らかになった。また、平面方向に均一に層状に分布していることが認められた。

XPS分析によりSi(2p)スペクトルを測定し、そのピークをSi成分とSiC成分に、文献値<sup>3)</sup>(Si単体:99.3eV, SiC:100.1eV~100.7eV)を基にピーク分離した。SiC/Si比を面積比及びピーク高さ比からもとめた結果をTable 2に示す。SiC/Si比は、基板により異なることが分かった。SiC/Si比が大きい順に並べると、Cu>SUS304>Fe>SKD11となる。この傾向は、炭化物形成傾向<sup>17)18)</sup>に(Cr>Fe>Ni>Si)に起因すると考えられる。つまり、CuはCを固溶しないために、CとSiが結合する割合が多くなり、SKD11のように、Siよりも炭化物形成傾向が大きいFe, Crが含まれる試料の場合、CはSiよりもFeやCrと炭化物を形成する割合が、多くなったと考えられる。Table 3にC(1s)ピークを分離し、面積比を求めた結果を示す。注入したCuは、SiC/C比が0.96となった。このことから、Cu基板では、注入したSiの約50%、Cイオンの約50%が結合し、SiCを形成していると考えられる。Fe基板では、炭化鉄が最も多く形成された。このことから、Cイオンは、SiよりもFeと結合し易いことが分かった。SKD11とSUS304は、Crを含むので、多重注入により炭化クロムを形成することが示唆されるが、SiCとピーク位置が近いため、判別できなかったが、Crの炭化物或いはSiCの割合は増加した。

Fig. 3にSKD11の断面TEM像および電子線回折パターンを示す。TEM像から、注入層は表面から約1 $\mu$ mを中心に分布していることが明らかになった。回折線から、注入層はアモルファス層で、注入層の前後は結晶状態であることが明らかになり、イオンが通過した領域は、結晶性が保持され、イオンが堆積する領域のみアモルファス化することが明らかになった。

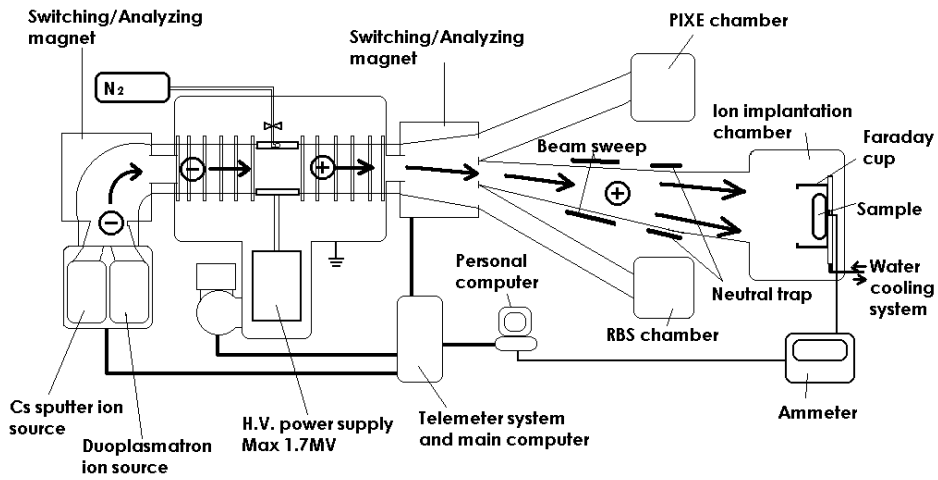


Fig.1 Schematic diagram of ion accelerator.

Table 1 Summary of ion implantation parameters.

Substrate		Energy (MeV)		Dose ( $\times 10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup> )	
		Si	C	Si	C
A	Cu	1.5	1.2	10	10
B	Fe	1.5	1.2	10	10
C	SUS304	1.5	1.2	10	10
D	SKD11	1.5	1.2	10	10
E	SKD11	1.5	1.2	5	5
F	SKD11	3.0	2.1	10	10

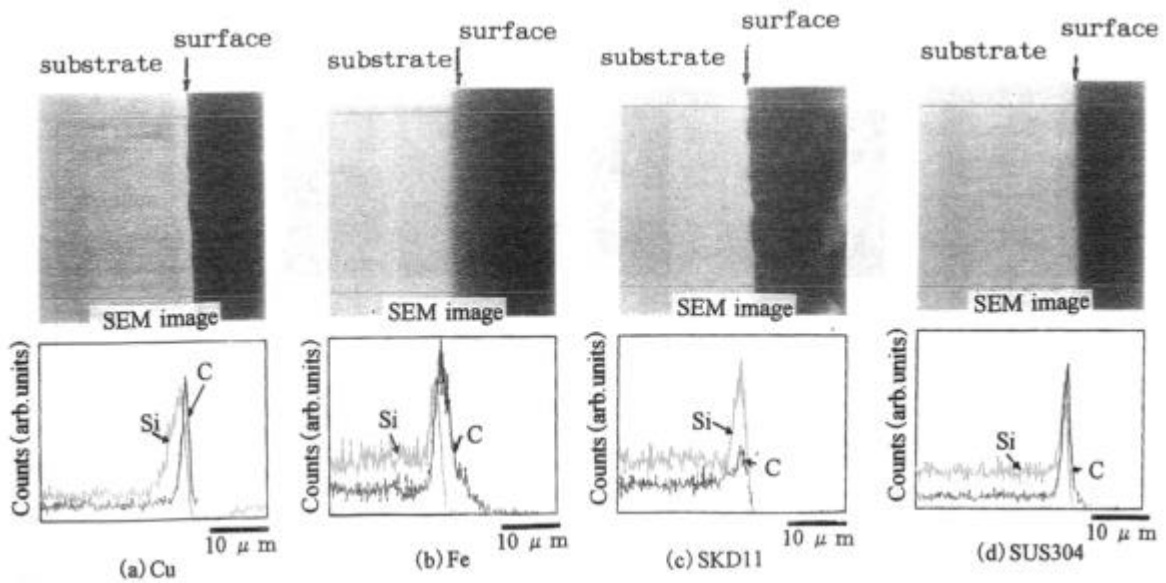


Fig.2 SEM and EDS cross-sectional images of ion implanted samples.

(a)Cu,(b)Fe,(c)SKD11,(d)SUS304.

Table 2 Ratio of SiC/Si from Si 2p spectra separation.

Substrate	Height	Area
Cu	0.94	1.0
Fe	0.43	0.55
SKD11	0.44	0.47
SUS304	0.53	0.71

Table 3 Ratio of carbide from C 1s spectra separation.

Substrate	Atomic concentration (%)				
	SiC	C	Fe <sub>3</sub> C	Cr <sub>3</sub> C or/and SiC	
Implanted Cu	49.1	50.9	-----	-----	<b>SiC / C = 0.96</b>
Implanted Fe	33.6	10.2	56.2	-----	Fe <sub>3</sub> C > SiC > C
Un-implanted SKD11	-----	15.9	64.4	19.6	
Implanted SKD11	-----	7.9	66.8	25.3	<b>Carbide</b>
Un-implanted SUS304	-----	17.0	72.8	10.2	
Implanted SUS304	-----	16.7	69.3	14.1	<b>Carbide</b>

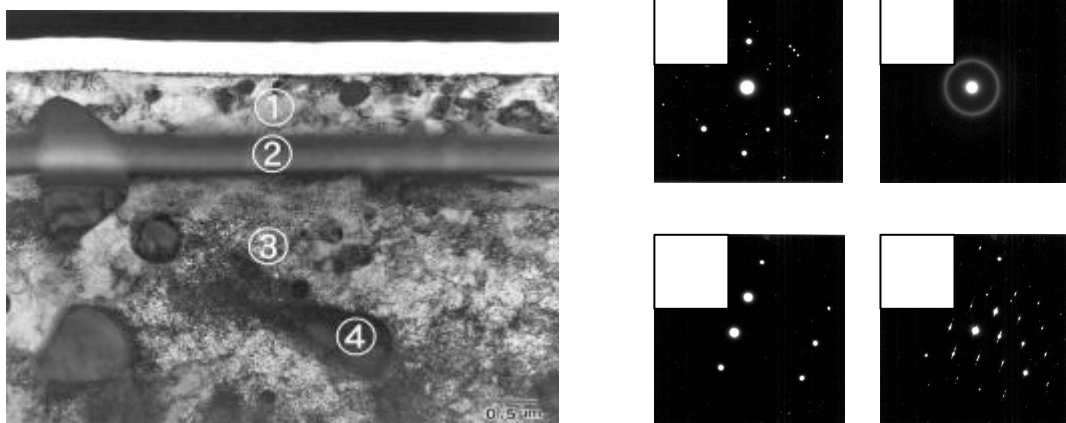


Fig.3 TEM image and electron diffraction pattern of ion implanted SKD11 sample.

3.2 ナノインデンテーションによる硬さ測定

Fig. 4 に注入条件が等しい場合 (エネルギー-Si : 1.5MeV , C : 1.2MeV , 注入量 :  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>) の、基板別の硬さ分布を示す。注入試料の硬さは、深さ方向に異なっており、ピーク硬さで未注入試料の1.5倍から2倍増加した。

Fig. 5 にSKD11基板で注入条件を変えた場合の硬さ分布を示す。エネルギーを等しくし、注入量を減少させるとピークの深さは変わらないが、ピーク硬さが下がる

こと、また、注入量を等しくし、エネルギーを高くするとピーク位置が深く、ピークの半値幅が広くなり、ピーク硬さが低下することが明らかになった。これらの結果から、硬さ分布は、注入量とエネルギーに影響されることが示唆された。また、TEMの結果と併せて考えると、硬さは、多重イオン注入により、Si, C, Metalsからなるアモルファス層を形成することにより上昇し、アモルファス層の深さおよび幅が、硬さのピーク形状に影響することが示唆された。

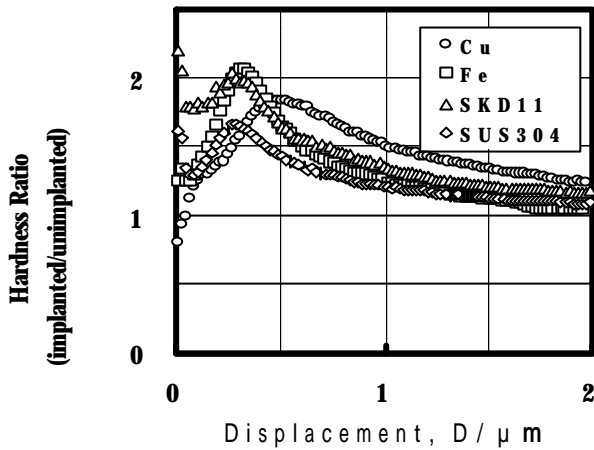


Fig.4 Nano-Indentation test

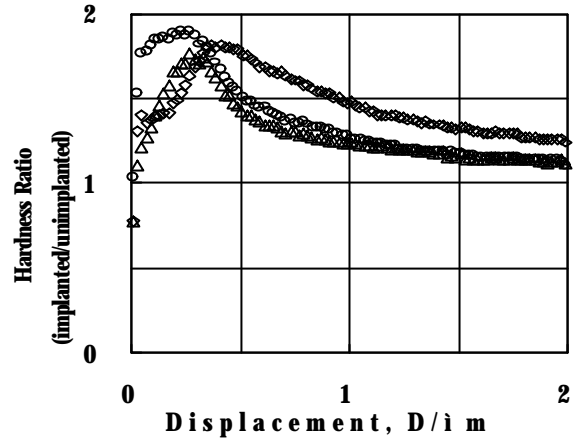


Fig.5 Nano-Indentation test

Si:1.5MeV,  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup> C:1.2MeV,  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>  
 Si:1.5MeV,  $5 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> C:1.2MeV,  $5 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>  
 Si:3.0MeV,  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup> C:2.1MeV,  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>

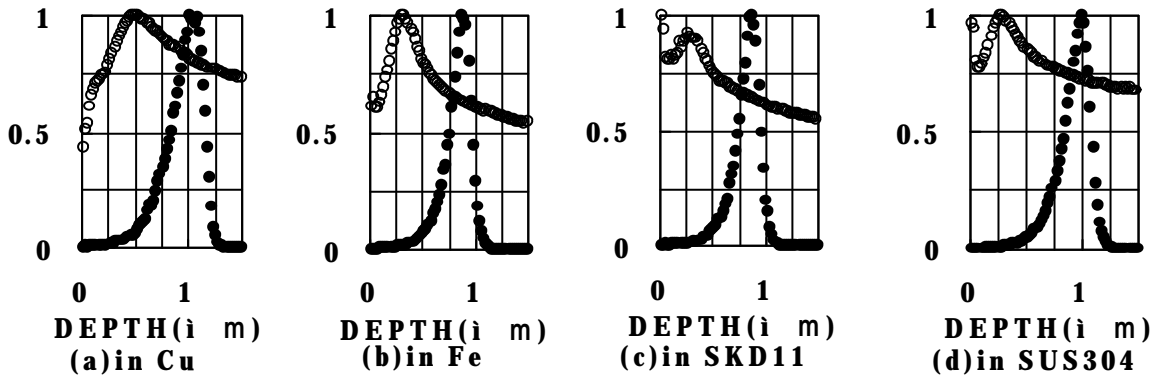


Fig.6 Hardness and Si+C concentration depth profiles. ○:Hardness, ●:ion concentration.

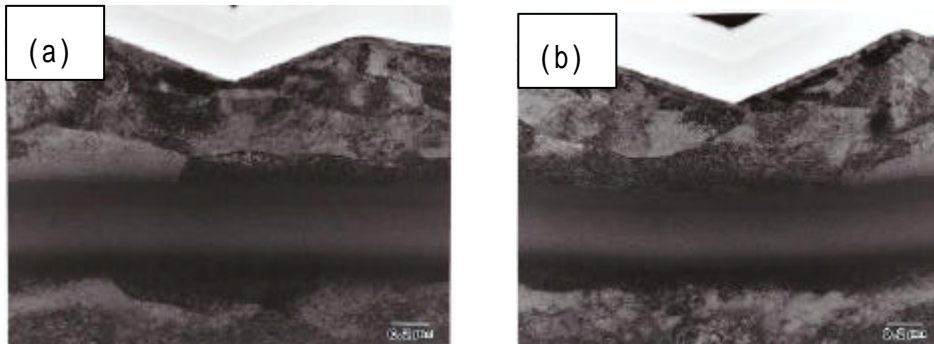


Fig.7 TEM images of indentation for ion implanted Fe sample. Indenter displacement of (a)0.3 μm, (b)0.4 μm.

各金属について、エネルギーSiイオン：1.5MeV，Cイオン：1.2MeV，注入量Si，Cイオンそれぞれ  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>で注入したときの硬さ分布とTRIMコードによりもとめたSi + Cイオンの分布をFig. 6に示す。この図から、硬さのピーク深さは、注入層の深さよりも浅い領域に現れることが分かる。これは、硬さ測定では、硬さは圧子先端直下部分のみの硬さだけでなく、先端からある深さまで、硬さに寄与する領域があるためである。注入層のイオン濃度ピーク深さと硬さのピーク深さの差は、0.5～0.7 μmとなり、基板が硬いほど差は大きくなる傾向があった。

Fig. 7にインデントー圧子痕の断面TEM像を示す。|a|は圧子先端深さが0.3 μm，|b|は圧子先端深さが0.4 μmの写真である。|a|では、注入層の変形は見られないが、|b|では、わずかに注入層に凹型の変形が見られた。

これらの結果から、注入層がインデントーによる基板の変形に対して抵抗する壁となり、硬さが向上していると考えられた。注入層の変形は、圧子先端が基板表面に接し、基板に圧縮を与えていくと、注入層と圧子の間にある金属を圧縮していき、それが注入層の強度以上になると注入層が変形していくと考えられる。基板硬さが低いほど、注入層に変形を与えるまでの圧縮距離が長いので、硬さのピーク深さとイオン濃度ピーク深さの差が小さくなると考えられる。

#### 4. まとめ

金属にSi + C二重イオン注入を行い、注入層の分析、TEM観察、ナノインデントーション試験の結果、以下の結論を得た。

Si，Cイオンは、TRIMコードの結果と同じく、ほぼ等しい深さに注入されていることが確認できた。

注入層は、SiC及び炭化物が混合した層であること、SiCの形成割合は、基板金属種により異なることが明らかになった。

注入層はアモルファスであること、注入層の前後は結晶状であることが明らかになった。

ナノインデントーション試験により、注入試料の硬度上昇が確認され、硬度分布は、エネルギー、注入量に影響されることが分かった。また、硬度上昇の機構が示唆された。

#### 謝辞

ナノインデントーション試験にご協力頂いた、株式会社東陽テクニカの青木氏に深く謝意を表します。

#### 文献

- [1] 平尾孝，新田恒治，三小田眞彬，早川茂：イオン工学技術の基礎と応用，工業調査会，(1992).
- [2] M.Follstaedt, J.A.Knapp and L.E.Pope: Nucl. Instr. and Meth., B42, 205 (1989).
- [3] 林和範，佐々木純，杉山賢司，市古修身，橋口栄弘：第9回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集，25 (1993).
- [4] J.I.Onata, F.Alonso, J.L.Viviente and A.Ariza: Surf. Coat. Technol., 65, 165 (1994).
- [5] T.Zhang, H.Huang, C.Ji, J.Chen, G.Sun, H.Zhang and X.Zhang: Surf. Coat. Technol., 65, 148 (1994).
- [6] F.Alonso, J.L.Viviente, J.I.Onate, B.Torp and B.R.Nielsen: Nucl. Instr. and Meth., B80/81, 254 (1993).
- [7] M.Wang, Q.Y.Zhang, W.D.Shi, T.C.Ma and S.Z.Hou: Surf. Coat. Technol., 65, 171 (1994).
- [8] G.R.Rao, E.H.Lee, L.A.Boatner, B.A.Chin and L.K.Mansur: J.Nucl. Matter, 191, 748 (1992).
- [9] Y.De Hua, Z.Xu Shou, X.Qun Ji and W.Han Qing: Surf. Coat. Technol., 56, 119 (1993).
- [10] 茶谷原昭義，木内正人，堀野裕治，藤井兼栄，佐藤守：応用物理，60(7)，674 (1991).
- [11] 茶谷原昭義，木内正人，木野村淳，空野由明，堀野裕治，藤井兼栄：真空，36(11)，876 (1993).
- [12] 佐多敏之：ファインセラミックス工学，朝倉書店，東京 (1990).
- [13] M.Yano, M.Aozasa and K.Kawano: Journal of the Ceramic Society of Japan, 103(7), 724 (1995).
- [14] P.Misaelides, F.Noli, J.P.Riviere and J.Delafond: Nucl. Instr. and Meth., B129, 221 (1997).
- [15] 英敬神，上宮成之，小島紀徳：表面技術，46(9)，860-861 (1995).
- [16] Mechanical Testing by Indentation Course Notes, NANO Instruments, Inc. (1997).
- [17] 社団法人日本金属学会編：改訂5版金属便覧，丸善株式会社，513 (1990).
- [18] 矢島悦次郎，市川理衛，古川浩一：機械・金属材料，丸善株式会社，161 (1979).

(原稿受付 平成12年8月2日)