



新しい表面処理薄膜合成技術

—ダイナミックミクシング(IVD)法—

藤本文範*

半導体材料に不純物を導入し、新しい電気的特性をもった材料に変換するイオン注入法は、半導体工業界ではなくてはならない技術になっている。最近では金属材料などにも、このイオン注入法が用いられ、表面処理の研究が行なわれている。

イオンビームを用いた表面処理および薄膜合成の方法としては、イオンビームデポジション法、クラスターイオンビームデポジション法、さらにイオン化して加速した希ガスなどでスパッタした原子を基板に付着させる、イオンビームスパッタ法などがある。以上の方法では、原子もしくはイオンのもつ運動エネルギーはkeVから数百eVの範囲で、真空蒸着法に比べて一般に運動エネルギーはかなり大きい。しかしこれらの方法では原子が基板の中に深く侵入することはなく、基板表面上に推積するだけである。これに対して、イオン注入法では数百keVに加速して基板に衝突させるため、ほとんどのイオンは基板の内部に侵入し、表面に合金あるいは化合物を形成する。しかし基板の機械的および化学的性質を変えるには多量のイオンの注入が必要で、短時間に処理するためには大電流を発生するイオン注入装置が必要である。また照射されるイオンの侵入深さ(飛程)は厚くても1 μ m程度の表面層の改質しかできない。したがってイオン注入法だけでは比較的厚い層の機械的性質、すなわち耐摩耗性、耐腐食性や硬度の向上はあまり期待出来ない。

イオンビームを用いたもう一つの方法として、イオンミクシング法がある。基板上に推積した薄膜に数百keVに加速したイオンビームを照射した場合、蒸着物質の原子はこのイオンとの衝

突により反跳し、基板中に侵入して新しい層を形成される。この方法ではイオンのエネルギーは高くないが、イオン電流はそれほど大きくなくても、多量の異種原子を基板表面近くに導入することが出来る。しかし異種原子と基板原子との混合比を正確に制御することは困難である。

このような従来のイオンビームを用いた表面改質、薄膜形成の技術の長所を取り入れ、短所を取り除くため、われわれはイオン注入装置と真空蒸着法を組み合わせた表面処理技術を開発した。この方法は現在ダイナミックミクシング法、もしくはIVD (Ion beam and Vapor Deposition) 法と呼ばれるようになった。この方法ではイオン原子当りのエネルギーは200eV~40keVと通常のイオン注入法の場合よりもかなり低いエネルギーのイオンを使用している。薄膜形成の初期の段階では、蒸着原子の一部は

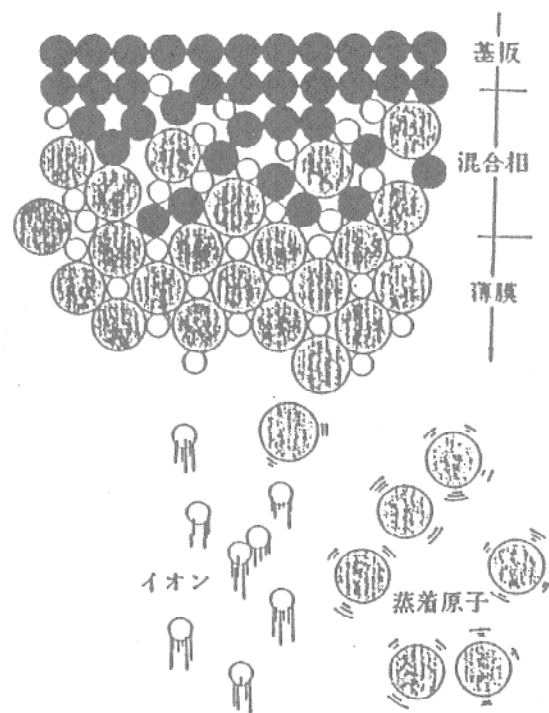


図1 薄膜形成機構の概念図

*藤本文範(Fuminori FUJIMOTO), 大阪大学産業科学研究研究所, 教授, 理学博士, 核物性, 放射線物理

イオンとの衝突による反跳で基板に侵入すると同時に、入射イオンも基板に注入され、基板と蒸着薄膜間に新しい相が形成される。この相の存在により、基板に対する付着性の強い膜が形成されることが期待される。

図1に、その薄膜形成機構の概念図を示す。小さい白丸は照射されるイオンを示し、大きい灰色の丸は蒸着原子を示す。また黒丸は基板原子である。イオン自身は運動エネルギーだけで基板の中に侵入し、また基板に付着した蒸着原子に衝突してそれに運動エネルギーを与え、蒸着原子の一部は基板に入り込んで、基板構成元素、入射イオンおよび蒸着原子の三者の原子の混合状態の新しい混合相が形成される。蒸着がさらに進行すると注入イオンは基板にまで侵入することなく、化学的に活性なイオンは蒸着原子と結合して、新しい機能をもった表面材料の化合物膜が形成される。そして蒸着とイオン注入を続けることにより、任意の厚さの化合物膜を作成でき、三者の混合相は基板と化合物薄膜の付着性を増大する機能をもつ。化合物膜は、イオンの電流および蒸着原子の蒸着速度を制御することにより、化合物膜の組成を任意に変えることができる。

この薄膜形成の装置の概略を図2に示す。ここに示されたイオン源はバケット型イオン源でイオンビームの径は約10cmであり、その範囲でのイオン強度の変化は±10%である。蒸着装置は電子銃で加熱され蒸着する。蒸着速度は水晶発振器による膜厚測定器によりモニターされる。基板ホルダーは水冷され（必要な場合加熱も可能）、回転することにより大面積の薄膜コーティングが可能である。基本真空度は 10^{-7} Torr、薄膜形成時は 10^{-5} Torrである。

この方法によりわれわれは窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ボロン、特に立方晶型の窒化ボロン、立方晶型窒化モリブデン、さらにはダイヤモンドおよび酸化アルミニウム、酸化チタンの膜の作成を行って来た。これらの物質は相図の室温、大気圧中では存在しないもの全く相図中に存在しないものもあり、このように準安定な物質が何故真空中、しかも室温で作成されるかは、加速されたイオンが物質中を

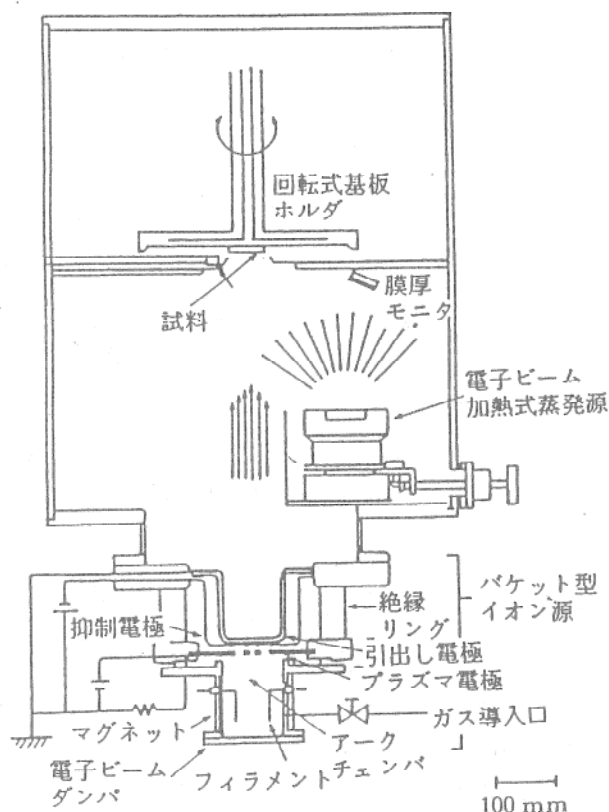


図2 イオン蒸着薄膜形成装置の構成図

通過するにもなって、その軌道のまわりの原子が高励起され、そのため準安定相作成のために必要な化学ポテンシャルを越えて行くと考えられる。

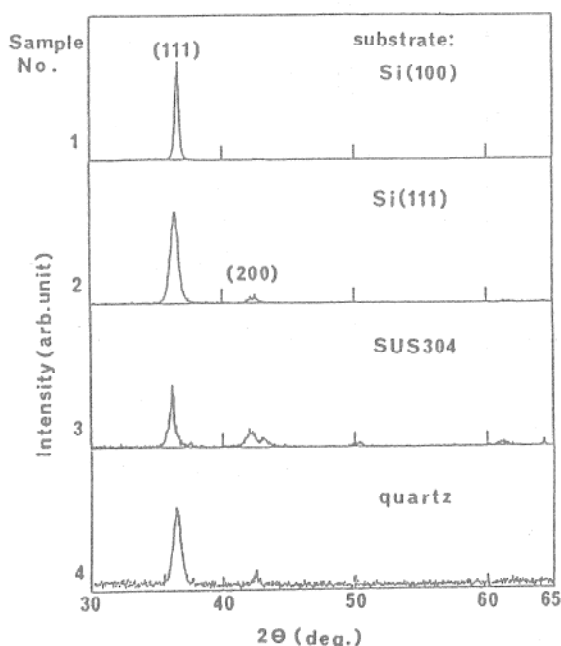


図3 各種基板上に30keV、基板表面に垂直に窒素イオンを照射して作成した窒化チタン膜の θ - 2θ X線回折像、各元素の到達比Ti/N>2.5

もう一つこの方法で作成された薄膜の特徴は多くの場合結晶化していることである。ここでは窒化チタンを例にとって説明して見よう。図3に各種異った基板上に30keV窒素イオンで表面に垂直に入射することにより作成されたコーティング膜に対し $\theta-2\theta$ X線回折で得られた回折パターンである。このことから窒化チタンはTiN構造を持ち基板の種類にかかわらず表面はその結晶の(111)面に平行であることが分かる。この理由は基板とコーティング膜との界面に前に述べたように混合相が形成され、その混合相が非晶質であり、その上に膜が作られるため膜の結晶成長は基板の性質によらなくなる。このことは膜の断面の電子顕微鏡像で確認されている。膜の結晶は300~3000Åの径の面に垂直方向の柱状結晶をなしている。

膜が結晶化していることは、前述の準安定物質が作成されることと同様にイオンビームの原子の高励起と関係があると考えられる。そしてイオンの入射方向、イオンと蒸着原子の比によって結晶成長の方向が変化する。図4に同じくTiN膜の回折像を示す。この膜では(200)面

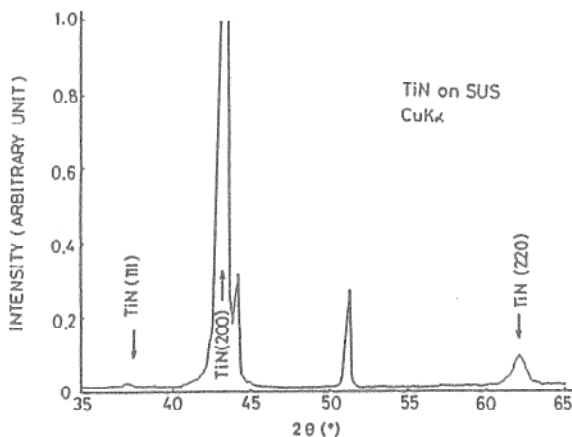


図4 図3と同じように測定されたTiN膜のX線回折
Ti/N~1

が表面に平行になっている。前者と後者の差はイオンのエネルギーのチタン原子に与える量の差によるものである。同じくイオンを斜方向から入射すると柱状結晶の方向が傾いて来る。しかしイオンの入射方向とは必ずしも平行でない。

これら結晶性の問題は膜の結晶成長制御の観点から応用面、基礎的現象として重要な問題であると考えられる。

以上のことからダイナミックミクシング法の膜作成は次のような特徴を持つといえる。

1. ミクロン以上の厚い膜の作成が可能である。
2. 基板とコーティング膜との付着性が非常によい。
3. 通常のイオン注入の場合より低いエネルギーのイオンを用いるため、大電流を用いて膜作成が短時間で出来る。
4. 電流値が大きいかぎり、低温(室温)で化合物膜が作成出来る。
5. 成分の制御が容易である。
6. 基板にない元素による化合物膜の作成が可能である。
7. 結晶性膜が出来、ある程度その結晶方向の制御が出来る。

このような性質を利用して耐摩耗性、耐腐食性、耐高熱性、耐絶縁性の必要な工具、容器、エンジンにコーティングをほどこし、絶縁膜に電導性を持たせる等、この方法が広く応用されることが出来るであろう。