

論文

高エネルギーイオン照射とEB真空蒸着併用による表面改質

谷口昌平* 若山修一**

Surface modification by high-energy ion irradiation with electron - beam vapor deposition.

Syouhei TANIGUCHI and Shuichi WAKAYAMA

Abstract Silicon carbide (SiC) thin films were formed on graphite plates by high-energy (MeV) ion irradiation with an electron-beam (EB) vapor deposition system. The surface images of SiC layer were observed by a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The depth profiles and chemical bonding states of elements in the modification layer were studied by a X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The structure of the surface layer was measured by infrared absorption spectroscopy (FT-IR). It was shown that silicon carbide was formed by this system and the shape of the surface was affected by irradiation angle. Not all absorption peaks for crystalline SiC were observed in the FT-IR spectrum for SiC layer.

Keywords

Surface modification, Silicon carbide, High-energy ion irradiation, Electron - beam vapor deposition, Graphite, Carbon/carbon composite

1. はじめに

炭化ケイ素 (SiC) は、機械的強度、化学的特性に優れていることから、耐高温酸化性コーティングなどに用いられ、化学蒸着法 (CVD)⁽¹⁾⁻⁽³⁾、イオンプレーティング法⁽⁴⁾、イオン注入法⁽⁵⁾などによる作製が報告されている。この SiC コーティングを炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C 複合材) に応用し耐高温酸化性を向上させることが試みられている。

C/C 複合材は、2273K 以上まで強度が低下せず、軽量であることから宇宙往還機の機体構造材やその他の高温部材料として期待されているが、773K 以上における耐酸化性は乏しいため、CVD による SiC コーティングが行われている。しかし、CVD の処理温度は一般に1300K ~ 1700K であるので、SiC と C/C 複合材の熱膨張係数の差から冷却時に SiC 膜に亀裂が生じることが問題となっている。

亀裂抑制法として、SiC と C/C 複合材の間を傾斜組成にする方法、中間層を何層か施す方法、室温で膜を形成する方法などが考えられている。室温で傾斜組成ができる方法の一つとして、イオンビームミキシング (IBM) 法がある。IBM 法には、薄膜形成とイオン注入を同時に行うダイナミックミキシング法と薄膜形成後イオン注入を行うスタティックミキシング法がある。ダイナミックミキシング法の研究例⁽⁶⁾⁻⁽⁷⁾の多くは、イオンエネルギーが数10keV 以下で行われている。

損傷を抑え、結晶成長させるには、数100eV、ミキシング効果を生じるには、1keV 以上のエネルギーが、望ましいと考えられている⁽⁸⁾。さらに、原子の押し込み深さを深くし、基板側のミキシング層を広くするためには、高エネルギーイオン注入が有効であると考えられる。高エネルギーイオンによるスタティックミキシング法の例では、薄膜作成後、イオン注入した例があり、薄膜と基板原子がミキシングされると報告⁽⁹⁾⁻⁽¹⁰⁾されている。

ダイナミックミキシング法による SiC 形成の例は、T. Kimura ら⁽¹¹⁾によって行われているが、高エネルギーイオンによるダイナミックミキシング法の研究例は著者が調べた限り無い。

本研究では、数 MeV の高エネルギーイオン注入ビームと電子銃真空蒸着を同時に行うことが可能なチャンバーをイオン加速器に設置し、スタティック及びダイナミックミキシング法によるコーティングを検討した。このコーティング法を C/C 複合材の耐熱コーティングに応用することを目的に、グラファイト基板で基礎検討を行った。

2. 実験方法

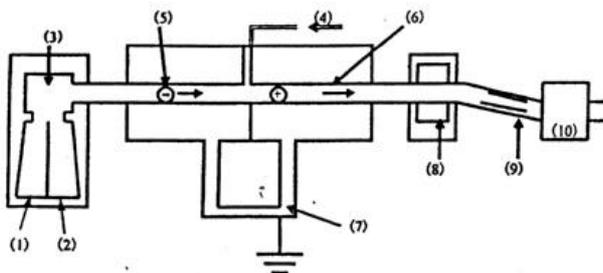
2.1 基板作成条件

基板には、グラファイト板を平均粒径1 μ m のダイヤモンドペーストにより鏡面研磨したものを用いた。アセトンにより超音波洗浄し、カーボン製導電テープにより水冷試料ホルダーに固定した。

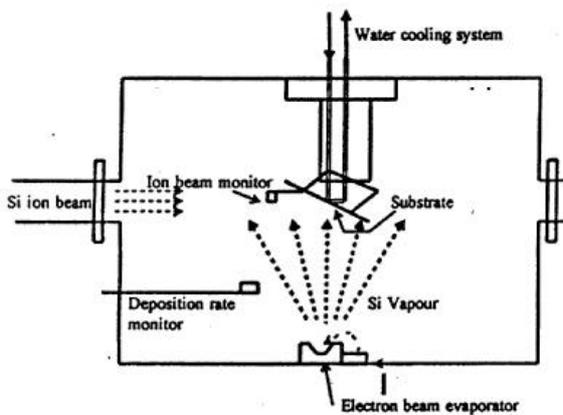
イオン注入、電子銃真空蒸着及びダイナミックミキシングは図1に示す装置を用いて行った。

*表面技術グループ

**東京都立大学大学院工学研究科



(1)Cs スパッタイオン源, (2)デュオラズマトリオン源, (3)マグネット, (4)ストリッパガス(5)マイスイオン, (6)プラスイオン, (7)高圧電源, (8)マグネット, (9)ビームスイープ, (10)チャンバ - (a) イオン加速器



(b) 注入及び真空蒸着チャンバ

図1 加速器及びチャンバ概観図

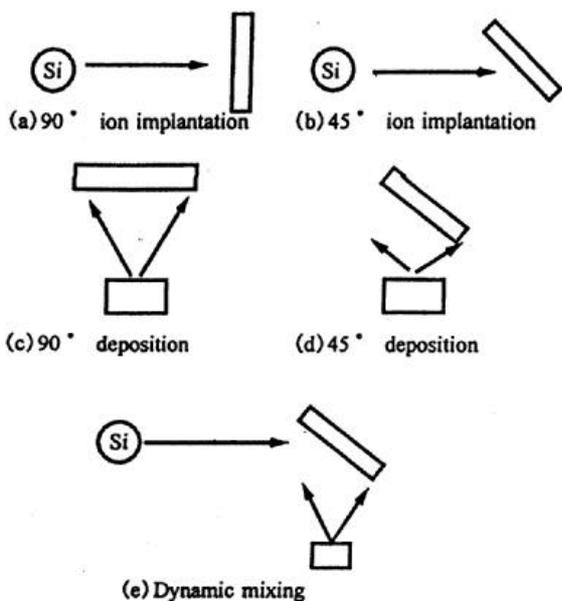


図2 真空蒸着及びイオン注入角度

Si イオン注入は、エネルギー 3 MeV、イオン電流を約 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で行い、Si 蒸着条件は、 $0.1\text{nm}/\text{sec}$ とした。ダイナミックミキシング法では、イオン注入と蒸着を同時に行わなければならないために、注入角度を 45° にする必要がある。そのため、注入及び蒸着角度は、図2に示すように、通常の処理角度である 90° と 45° で行った。

2.2 形成膜の分析

形成膜の表面観察と元素分析は走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS) により行った。深さ方向の元素分布及び化学結合状態は X 線光電子分光分析法 (XPS) により分析した。結晶性の評価は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により行った。

3 結果及び考察

3.1 表面の SEM 観察

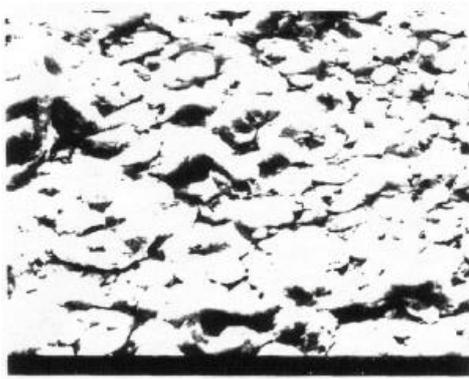
真空蒸着を施した後に、イオン注入した試料の表面 SEM 像を図3に示す。真空蒸着のみでは、平滑な膜が形成できたが、その後、イオン注入により、表面に凹凸が生じた。凹凸の形状は注入角度により異なり、 90° 注入では粒型になり、 45° 注入では波型であった。注入角度と粒先端方向の関係を図4に示す。さらに、逆方向から 45° 注入すると図5の様になり、突起部が垂直方向に変化した。このことから、この形状は、イオンビームによる影響であると考えられる。この波型の形成機構は、イオンビームによる局所的な温度上昇、または、膜内部で起こるスパッタリングなどの原因が考えられるが、明らかになっていない。

蒸着した後、イオン注入した試料の注入部と未注入部の SEM 像、EDS 結果を図6に示す。未注入部では、剥離が観られたが、注入部では剥離は観られなかった。このことから、真空蒸着は、Si 膜の密着強度は弱いこと、イオン注入により、膜の密着性が向上することが分かった。密着性向上は、界面ミキシングが原因であると考えられる。また、剥離は、イオンビーム照射時の基板温度上昇により起こったものと考えられる。

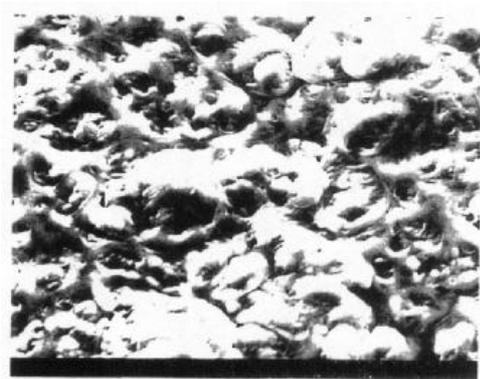
ダイナミックミキシングを施した試料の SEM 像を図7に示す。表面には粗れが生じていたが、蒸着後 45° 注入した試料の様な、形状は観られなかった。これは、膜形成を行いながら注入すると、蒸着元素がイオンビームにより基板内部に入り、Si 膜が厚く形成されないことが原因と考えられる。Si 膜が波型になるには、イオンの注入深さ以上の膜厚が必要であることが示唆されるが、さらなる検討が必要である。

3.2 Si の化学結合状態及び深さ方向分布

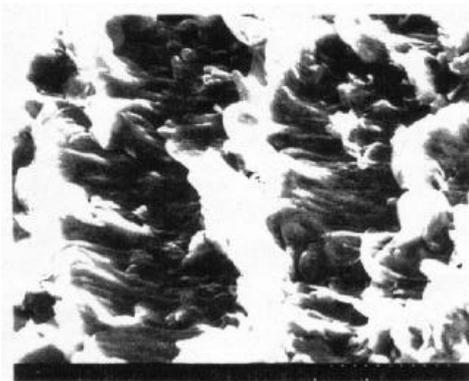
90° 及び 45° イオン注入のみ施した試料の XPS 分析結果を図8に示す。1500分スパッタリングした痕を表面



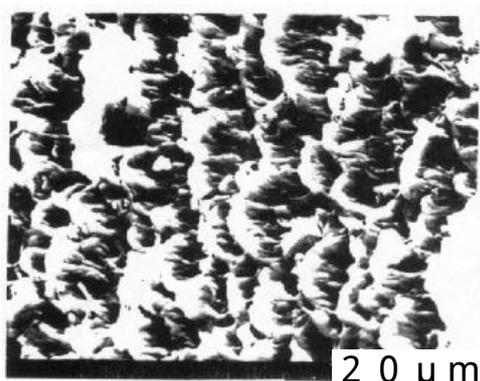
(a) 45° 蒸着後90° 注入



(b) 90° 蒸着後90° 注入



(c) 45° 蒸着後45° 注入



(d) 90° 蒸着後45° 注入

図3 表面のSEM写真

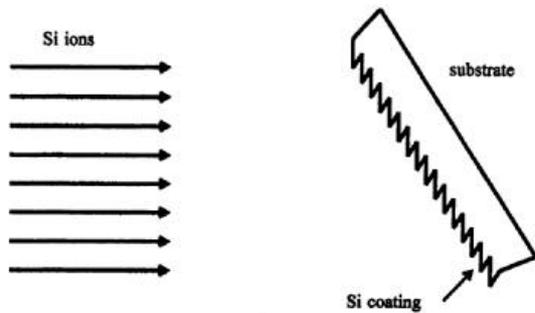


図4 イオン注入方向と波型方向の関係

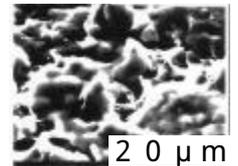
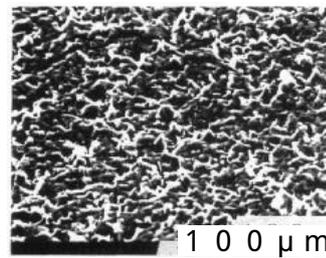


図5 45° 注入を反対側から施したとき表面形状

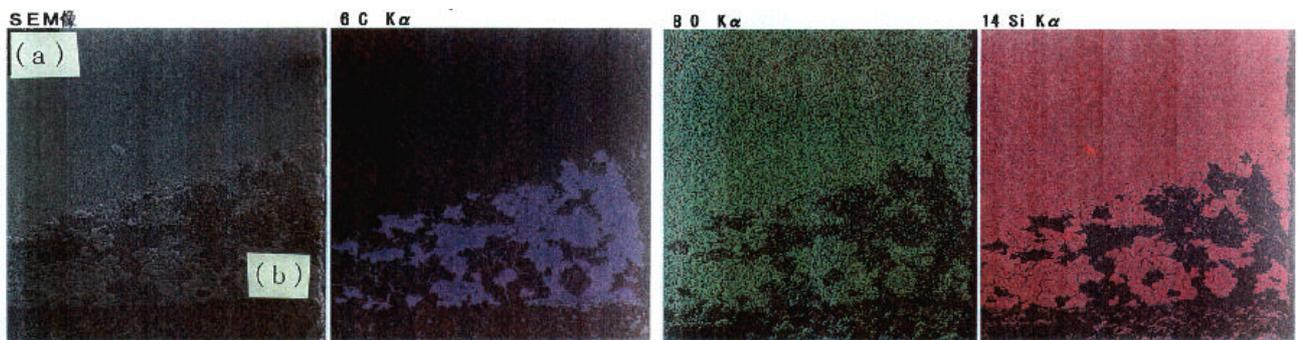


図6 蒸着後のイオン注入部と未注入部の表面状態

(a) 注入部, (b) 未注入部

粗さ計で深さを測定した結果、3 μmであった。この結果から、スパッタリングレートを計算すると、2 nm/minとなる。このことから、注入したSiイオンは、90°注入では、深さ約2.2 μm、45°注入では、深さ約1.6 μmを中心に分布していると推測される。45°注入の深さ位置は、90°注入の深さをもとに、幾何学的に計算をすると、

$$2.2 \mu\text{m} \times \cos 45^\circ = 1.6 \mu\text{m}$$

となり、実験結果とほぼ一致するので、注入深さと注入角度の関係は、幾何学的計算で表わされることが分かった。このことから、注入深さは、エネルギー及び注入角度により制御できると考えられる。

90°蒸着とダイナミックミキシング法を施した試料の深さ方向分析の結果を図9に示す。蒸着のみでは、Siの膜が形成されているが、酸素が混入していることが分かった。この酸素は、蒸着源に混入しているものが、Siと同時に蒸着したか、あるいは、蒸着中に、チャンパー内の残留酸素が混入したものと考えられる。ダイナミックミキシング試料では、Siのみで構成される膜はほとんど観られないが、グラファイト基板内部へSiが分散し、傾斜層を形成していることが分かった。また、酸素の混入も観られた。注入のみの試料では、酸素の混入は観られなかったため、ダイナミックミキシングの酸素混入は、蒸着時における混入と考えられる。ダイナミックミキシング試料のSiスペクトルから、最表面は、SiO₂、傾斜層内部で、SiCを形成していることが分かった。

XPSによる深さ方向分析では、界面が傾斜していない膜でも表面粗さや、スパッタリング時に界面がミキシングされることにより、界面が傾斜的になることがある。Siイオンビームによるミキシング効果を評価するため、真空蒸着の試料とダイナミックミキシング試料のSiミキシング層の幅を比較し、以下の検討を行った。

Si濃度とC濃度が等しくなる深さ(A)からSi濃度が10%になる深さ(B)までの距離をミキシング層として定義し、蒸着試料とダイナミックミキシング試料についてミキシング層の幅を求めた。ここで、スパッタリングレートは、2 nm/minとした。

(1) Si蒸着

(A) 1300nm, (B) 1600nm

(B) - (A) = 300nm

(2) ダイナミックミキシング試料

(A) 100nm, (B) 800nm

(B) - (A) = 700nm

このことから、3MeVのSiイオンビームによるミキシング層の幅は、400nmであると考えられる。以上のことから、高エネルギーイオンによるダイナミックミキシング法による傾斜組成層の形成が可能であることが、明

らかになった。

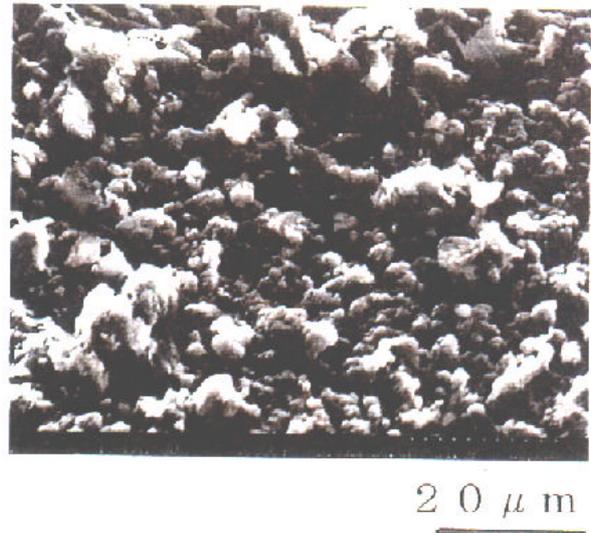


図7 ダイナミックミキシング膜の表面状態

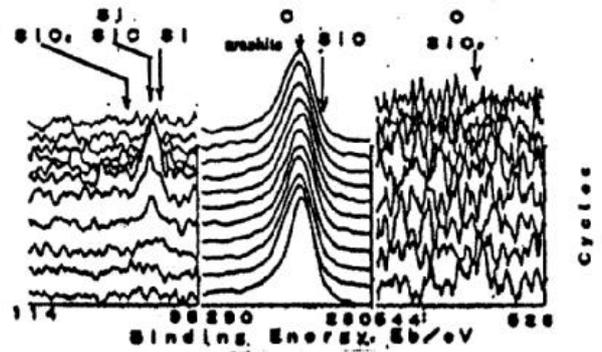
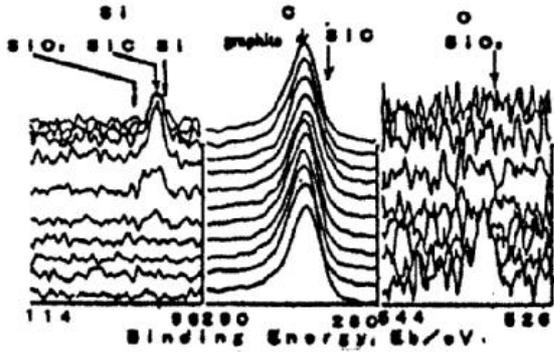
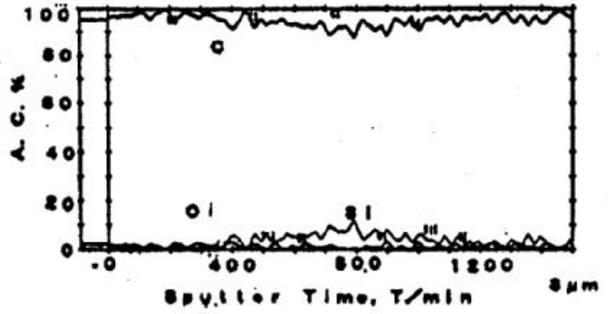
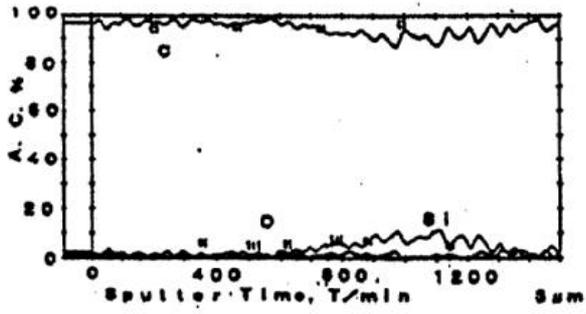
3.3 処理層の結晶構造

イオン注入試料、スタティックミキシング試料、ダイナミックミキシング試料のFT-IRの結果を図10に示す。全ての試料で、700cm⁻¹付近にブロードな吸収が観られた。文献(11)、(12)によると、室温でダイナミックミキシングやシリコン基板へのカーボン注入により、SiCを形成すると700cm⁻¹付近にブロードな吸収ピークが現れ、これは、アモルファスSiCであり、また、結晶性のSiCが形成されている場合は、800cm⁻¹付近に吸収ピークが現れると報告されている。本実験でもスペクトルから、結晶性ではないSiCが形成されていると考えられた。

4.まとめ

イオン注入、真空蒸着、スタティックミキシング、ダイナミックミキシングをグラファイト基板に施した結果、以下のことが明らかになった。

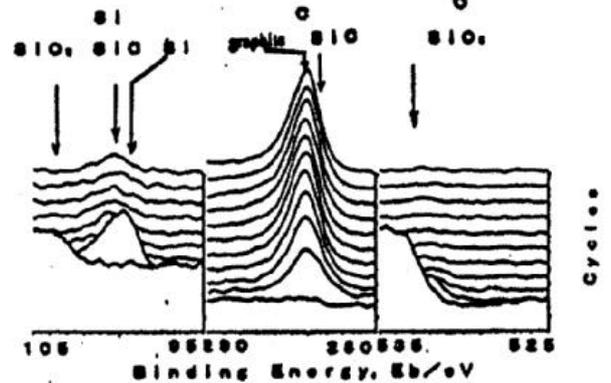
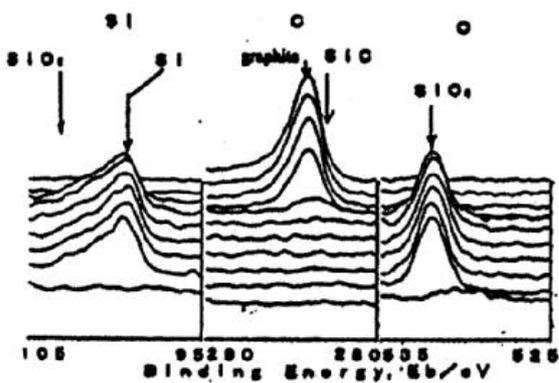
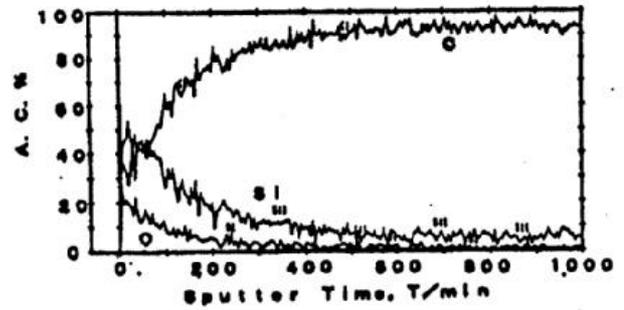
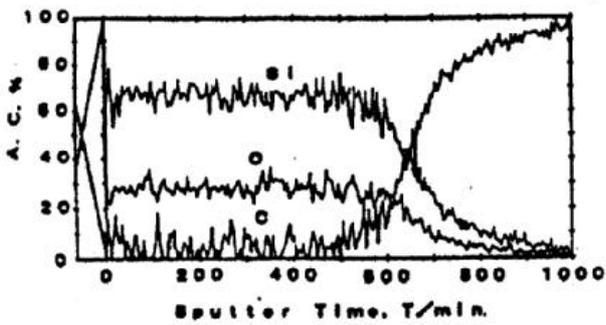
- (1) スタティックミキシングを施した試料では、90°注入の場合は粒型、45°注入の場合は波型の凹凸が形成される。その突起の方向は、注入角度に依存することが示唆された。また、イオン注入による蒸着膜の密着性改善が認められた。
- (2) ダイナミックミキシングを施したグラファイト試料の表面は、粒型の凹凸が観られた。Siの深さ方向分布をSi蒸着のみの場合と比較した結果、Siイオンビームによるミキシング効果が認められ、傾斜組成のSiC膜が形成可能である。
- (3) スタティックミキシング、ダイナミックミキシングいずれの成膜方法においても、形成した膜には、結晶性のSiCは認められなかった。



(a) 45° 注入

(b) 90° 注入

図8 イオン注入試料のXPS分析結果



(a) 真空蒸着膜

(b) ダイナミックミキシング

図9 蒸着及びダイナミックミキシング膜のXPS結果

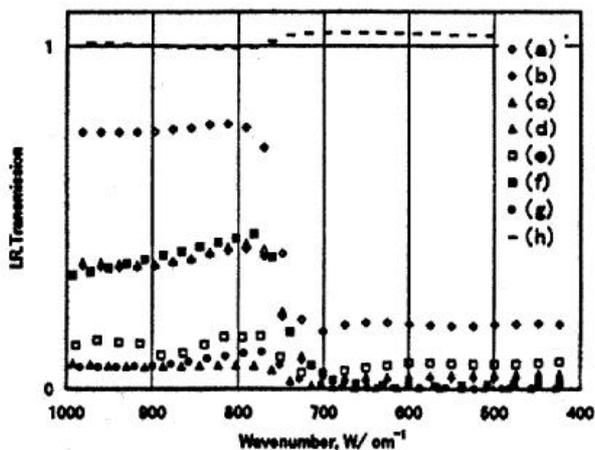


図10 FT - IR 結果

- (a) 90° 蒸着, 90° 注入
- (b) 90° 蒸着, 45° 注入
- (c) 45° 蒸着, 90° 注入
- (d) 45° 蒸着, 45° 注入
- (e) 90° 注入
- (f) 45° 注入
- (g) ダイナミックミキシング
- (h) グラファイト基板

FT - IR 分析にご協力頂いた, 東京都城南地域中小企業振興センターの田村和男氏に深く謝意を表します。

参考文献

- 1) M.Yano, M.Aozasa and K.Kawano: Journal of the Ceramic Society of Japan, 103 724 (1995).
- 2) P.Misaelides, F.Noli, J.P.Riviere and J.Delafond: Nucl. Instr. and Meth., B129 221 (1997).
- 3) B.V.Tanikella, K.A.Gruss, R.F.Davis and R.O.Scattergood: Surf. Coat. Technol., 88 119 (1996).
- 4) 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治: 金属表面技術, 33 119 (1982).
- 5) A.Chayahara, M.Kiuchi, Y.Horino, K.Fujii and M.Satou: Jpa.J.Appl.Phys., 31 139 (1992).
- 6) H.Nagasaka, A.Chayahara and K.Fujii: Nucl. Instr. and Meth., B121 279 (1997).
- 7) 藤井兼栄, 木内正人, 茶谷原昭義, 佐藤守: 材料, 37 1131 (1988).
- 8) 安東靖典, 緒方潔, 松村紀明, 上條栄治: 日新電機技報, Vol.32, No.2 45 (1987).
- 9) A.M.Ektessabi: Nucl. Instr. and Meth., B79 672 (1993).
- 10) L.Thome and F.Garrido: Nucl. Instr. and Meth., B121 237 (1997).

11) T. Kimura, Y.Tatebe, A.Kawamura, S.Yugo and Y.Adachi: Japanese Journal of Applied Physics, 24 1712 (1985).

12) 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, 第36巻, 第11号24 (1993).

(原稿受付 平成11年8月9日)