

## 論文題名:

# イオン注入を用いた複合型表層改質技術の開発と機能性薄膜作製への応用

畑田 留理子

ドライプロセス表層改質の中でも、イオンビーム技術とプラズマ技術は、物理的および化学的な作用を有するプロセスであり、固体材料のバルクとしての性質は変えないで、材料表面および表層に優れた機能を付与できる技術として産業界から期待されている。イオン工学を用いた表層改質法としてはイオン注入法あるいはイオン注入と蒸着を同時に行うイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 法がある。特に IBAD 法は自由度が高い薄膜作製法として注目されている。また、立体物へのイオン注入及び薄膜作製法としてプラズマソースイオン注入(PSII)法が考案された。この方法は産業に近い表層改質法として注目されており、この分野の技術開発が望まれている。

そこで本研究では、まず IBAD 法を用いて、硬質薄膜である窒化物膜を作製し、作成条件、構造、および特性について検討した。次いでイオンビームを照射しながら CVD による成膜を行う複合技術を開発し、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜の作製条件と特性について検討した。最後に、PSII 法について検討した。各種プラズマ励起法を用いた PSII 装置製作し、立体物へのイオン注入およびダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜作製を行い、表層構造および特性について検討した。また、管内壁用 PSII 装置および金属イオン注入用 PSII 装置の開発研究を行った。本論文は以上の成果をまとめたもので、6章からなる。

第1章は、緒言であり本研究で取り上げたイオンビーム工学的手法を用いた薄膜作製技術に対する概要について述べ、イオン注入、IBAD 法、プラズマ CVD 法および PSII 法を用いた各種材料の表面改質の応用研究に関する現在までの研究状況等について報告し、本研究の必要性を述べた。

第2章では、イオン注入の原理、イオンと材料表面の相互作用について述べている。イオン注入に伴う現象により、組成変化や構造変化により材料の特性が変化し、表面改質ができるなどの原理について述べた。

第3章では、IBAD 法を用いたセラミック薄膜作製について述べている。この方法は、イオン注入と薄膜形成を複合した薄膜作製技術であり、薄膜と基板との界面でミキシング層を形成することにより、密着性の高い薄膜ができる。また、イオンビームのエネルギー、照射量あるいは照射方向により薄膜の結晶性を制御することができ、膜の特性を制御することができる。IV, V, VI 族の遷移金属である Ti, Cr, Ta および Nb, および Si の蒸着と同時に窒素イオンビーム照射により、TiN, CrN, TaN, NbN および SiN 薄膜を作製した。作製した薄膜の結晶構造、組成、環境遮断性などの特性に及ぼす生成パラメータの効果について調べた。

第4章では、イオンビームアシストプラズマ CVD(IB-PCVD)法について述べている。この方法は、イオンビーム技術と CVD 技術を複合した新しい薄膜作製技術である。酸素イオン照射により密着性に優れた窒化物薄膜を作製できる。ステンレス鋼上に二酸化ケイ素薄膜を作製し、薄膜の組成と

結合状態が制御でき、水素を含まない化学量論組成の二酸化ケイ素膜が室温で得られている。このイオンビーム照射により薄膜/基板界面にミキシング層が形成され、薄膜の環境遮断性および金属基材の耐酸化性が付与された。

第5章では、PSII法について述べている。この方法は、イオンビーム技術とプラズマ技術それぞれが持つ特性を複合したイオン注入法である。最初にPSII法の原理について説明し、次いで研究成果を述べた。まず内部アンテナICP放電を用いたPSII法により立体物全面への均一な窒素イオン注入が可能であることを示した。次に最近注目されている薄膜であるDLC薄膜がPSII法により作製され、耐摩耗性および密着性に優れ、高硬度および厚膜化が可能であることを示した。ICP放電を用いたPSIIにおける問題点を解決するために、プラズマ励起用のアンテナを用いずに、基板に印加した電圧によりプラズマを励起する自己放電電極型PSII装置を開発し、DLC膜形成に関する特性解析を行った。その結果、厚さ十数 $\mu\text{m}$ の平滑表面を持つ密着性に優れたDLC膜の作製が可能となった。この方法は大面積基材への適用を可能にするものである。次に、DLC膜の特性を改善するために金属元素を添加したDLC膜の作製が可能なスパッタソースPSII法を開発した。この方法を用いることにより簡便に金属イオン注入を行うことができることを示した。また、PSII法による配管内壁面あるいは内径サブミリメートルのチューブ内壁面に対しイオン注入およびDLC薄膜作製を可能にする方法を開発した。さらにPSII法により化合物膜を作製することが可能で、その例として光触媒効果のある二酸化チタン薄膜の作製について記述した。

第6章は、本研究で得られた成果をまとめて総括した。