

イオン注入に立脚した難加工性材料の超精密剥離技術の開発 Development of Ultra-Precision Exfoliation Technology for Hard-to-Process Materials

岩田 博之[†]
Hiroyuki Iwata[†]

Abstract Hydrogen ion-implantation into Hard-to-Process Materials and subsequent heat treatment causes dome-shaped gas-filled blisters and craters appear on the surface. This method becomes an attractive nano fabrication technology having high accuracy and high environment-friendly process. We newly tried for this technique to metal materials, such as titanium and aluminum-ally, and a CFRP composit material. When the same conditions as a semiconductor crystal were used, in the aluminum Magnesium alloy, the separation phenomenon was able to be found out on the surface. The existence of the crystalline phase considered to have formed by the rolling has leaded exfoliation.

1. 緒言

本学が所在する地域は、ものづくり産業、特に自動車、航空機、工作機械の世界的な産業集積地である。2010年に名古屋でCOP10（生物多様性条約第10回締約国会議）が開催され、その中で環境負荷軽減、CO₂削減の中で製品の軽量化、高性能化が強く求められた。

自動車産業では、2015年度新燃費基準への対応が大きな課題となっており、車体重量の軽量化を強力に推進する必要がある。高強度鋼に対する低負荷環境性の加工技術、鉄鋼材料/アルミニウムまたはマグネシウム合金など異種材料間の接合技術の開発が求められている。また、航空機産業では、C-FRPが軽量化の切り札として使われ始めたが、製造（成形）、加工工程にまだ大きな課題を残している。また耐熱合金やチタン合金も航空機部品として多く使われているが、その加工には多くの時間とエネルギーを費やされているのが現状である。これらの材料の加工効率、低環境負荷性の飛躍的な向上が強く求められている。一方、製品としての性能を向上させるために、塗装・溶射・コールドスプレー等を含めた各種表面処理、マイクロ・ナノ構造の付与も重要な課題である。さらに各種要素技術間の徹底した連携・連鎖により、市場ニーズに応える上で技

術の最適化を追究することも重要である。また、固体表面のナノ・マイクロ構造は界面現象に大きな影響を与えることが知られているが、生産加工の分野での利用は緒に就いたばかりである。従来にはない精度の加工手法ならびに工具改良および被加工材料に固体構造創製機能を与えることで、飛躍的な生産効率、製品精度が得られる。ナノ・マイクロ加工においては単結晶をはじめとする難加工性工具へのイオン注入など新規の技術導入が必要である。

イオン注入は半導体産業の中では長く要素技術として用いられている。目的は、p/n半導体領域の形成のためのドーパント注入、デバイスの電気特性の高精度化（ライフタイム制御、ドナー不活性化、注入欠陥低減）など様々である。材料加工への応用の発端は、原子炉の内壁の放射線による脆化と考えられる。近年ではイオンミリング装置や集束イオンビーム加工装置などデバイス加工の領域でも必須の技術として用途は拡大している。また高エネルギーイオンの応用例としてラザフォード後方散乱（RBS）、弾性反跳粒子検出法（ERDA）をはじめとするデバイスの構造評価・分析評価が挙げられる。

[†] 愛知工業大学 工学部電気学科（豊田市）
愛知工業大学 総合技術研究所（豊田市）

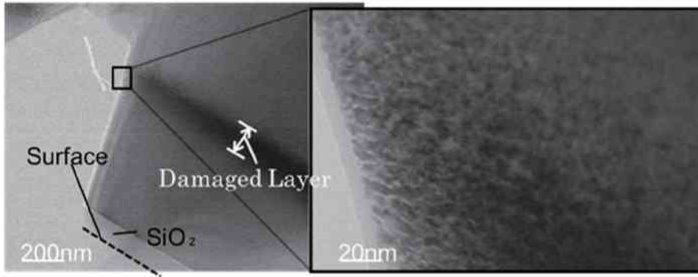


Figure 1 Cross-section TEM image of Si

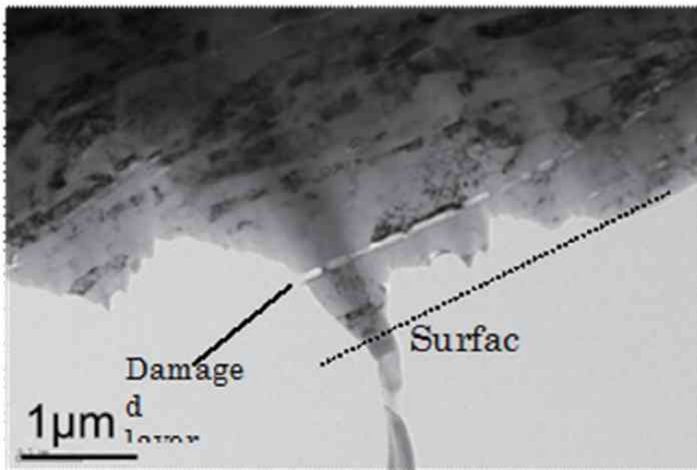


Figure 2 Cross-section TEM image of Al-Mg Alloy

1995年に BlueIらは, SOI半導体ウェハの作製プロセスにおいて, 薄膜活性層の剥離及び転送技術に水素イオン注入を用いた^[1]ことは半導体プロセスへの応用において重要な展開点となった. シリコン支持基板と親水性貼り合わせされた酸化膜付イオン注入基板から加熱処理により瞬時に薄膜層が取り出されるものであり, 高い結晶性, 高精度かつ省資源(キリしろはnmオーダー)等の特徴を持つ. 高集積, 高速かつ低消費電力を実現するSOI構造デバイスの作製に最適なプロセスとなっている.

この薄膜形成メカニズムの鍵は水素プリスタリング現象にあり, イオン注入された水素が加熱により円盤状空洞を形成し, 表面から一定の深さの距離でそれらが連結し上層部を引き剥がす手法である. もっぱら半導体結晶(Si, SiC等)の加工に利用され^[2,3], 金属・複合材料など他の材料への応用例は無い. ここでは, 金属材料および複合材料への応用の可否を明らかにすべく, 技術応用の可能性の検証とその基礎資料を得ることを目的とした.

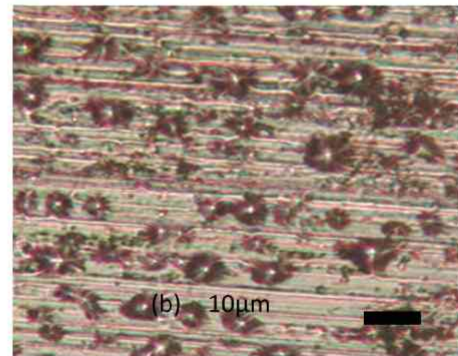
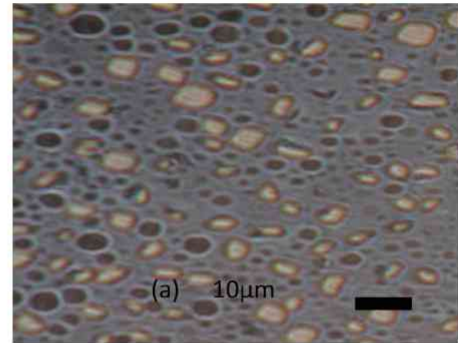


Figure 3 Heated surface of Si(a) and Al-Mg Alloy(b)

2. 実験方法

次世代の輸送用機器に用いることが有力視されている軽量かつ高剛性な素材をターゲットとした. 金属材料としてはアルミ合金(Al-Mg, Mg7%), マグネシウム合金(AZ31; Al17%), そしてチタン. 複合材料としては, CFRP, およびカーボングラファイト板を取り上げた. シリコン等半導体結晶材料において剥離が起きる条件と同等の条件(注入エネルギー: 80keV, ドーズ量: $10 \times 10^{16} / \text{cm}^{-2}$)にて水素イオン注入を行った.

加熱中の経過を観察するため加熱ステージを装備した光学顕微鏡を用い, 窒素雰囲気中その場加熱観察を行なった. 300°Cないしは700°Cまで加熱し, 試料表面に発生するプリスタリング(隆起)及び剥離を観察した. 加熱後試料の表面は, SEMあるいはSPMを用い詳細な形状計測を行なった. 試料内部の構造はTEMを用いた断面観察から評価する.

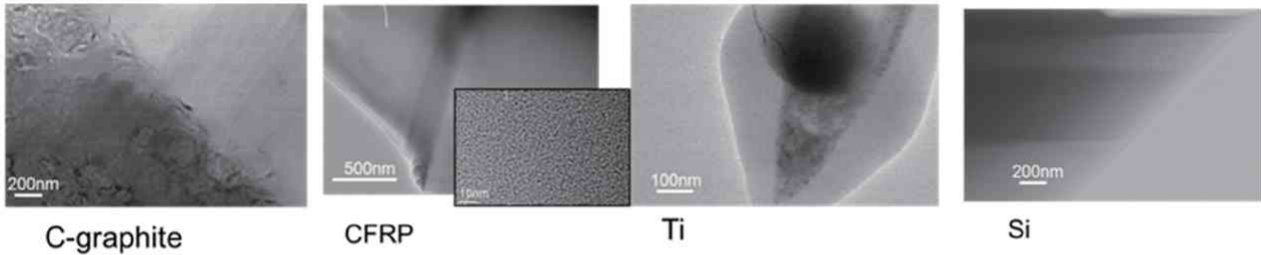


Figure 4 Cross sectional TEM image of ion implanted hard-to-process materials

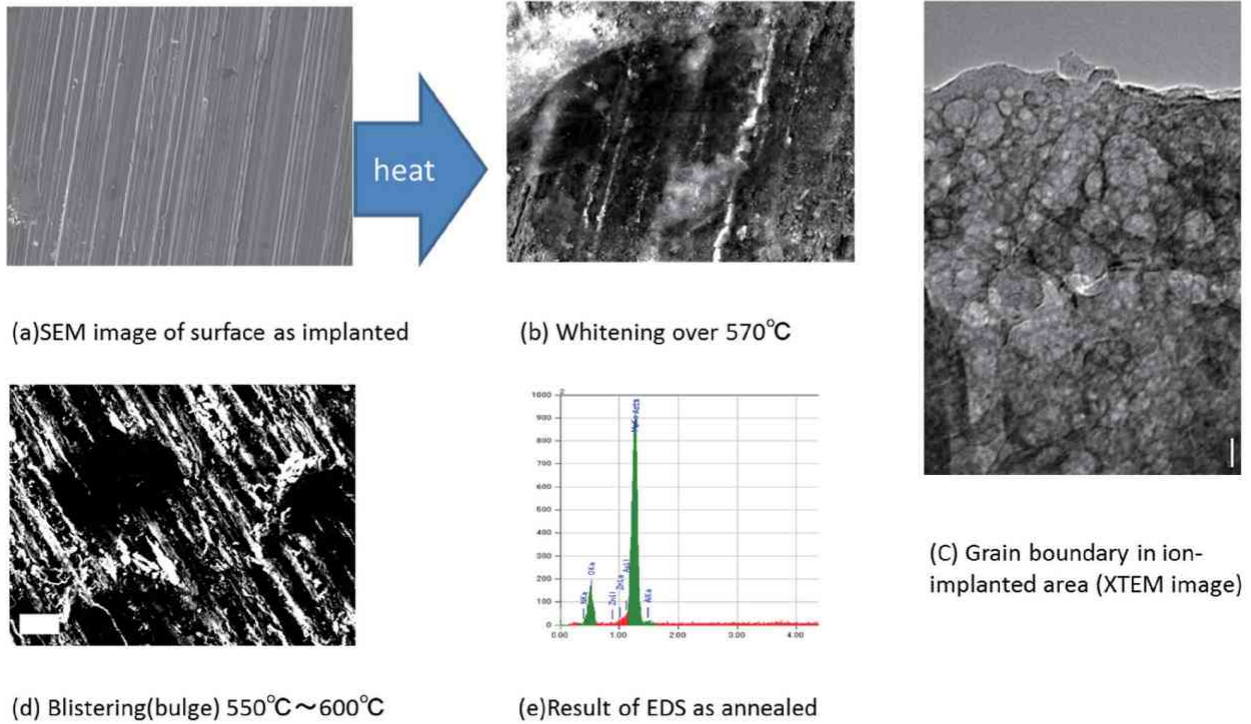


Figure 5 SEM surface image of Mg-Al Alloy(AZ31) and Cross-sectioninonal TEM image

3. 実験結果

80keV のエネルギーで水素イオンを注入された試料では表面から 1μm 弱の深さにイオン注入欠陥層を形成する。イオン注入後のSiの欠陥層の様子を図1に示す。Al-Mg合金の断面にはFig2が示すように欠陥層が結晶の相構造の中に観察される。イオン注入後試料を加熱した結果、アルミ・マグネシウム (Al-Mg, Mg7%) の合金では、Fig. 3(a)に示すシリコンと同様に表面に直径 5μm 程度の局所的膨らみ (プリスタリング) や剥離の発生が観察された

(Fig. 3(b))。これら剥離等の現象の有無の理由を探るため、それぞれの材料のイオン注入後かつ加熱前の試料の断面を透過型電子顕微鏡によってその構造を評価した (Fig. 4)。剥離およびプリスタリングが発生した材料の共通点は、水素濃度がピークとなる深さで素材の単結晶構造が存在していることであった。Al-Mg合金は、圧延時に析出により表面に平行な多層の結晶相構造が形成されており、これらの存在がガスを含む空乏の膨張時に剥離等の現象を導きやすくすることがわかった。

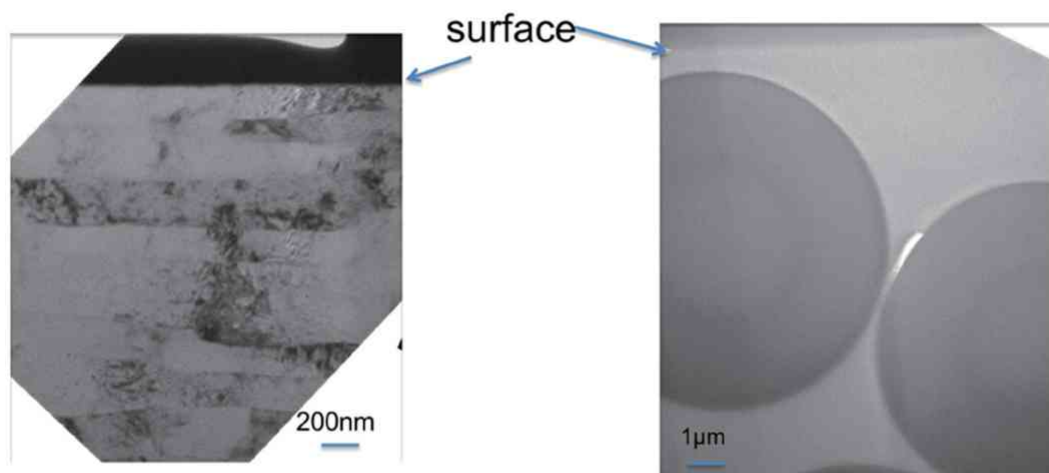


Figure 6 Cross-sectional TEM image of Al-Mg Alloy(a) and CFRP(b)

一方 Mg 合金 (AZ31; Al7%, Fig. 5) では、加熱中のプリスタリングは不明瞭で、加熱後は剥離と呼ぶより方向性を持つ“えぐれ”形状が形成された。より問題なのは、570℃加熱で表面には白色化合物層で覆われており、目的とは異なる結果となったことである。マグネシウム合金と CFRP の透過型電子顕微鏡による構造解析から、イオン注入後これらの試料の断面構造には、明確なイオン照射領域が現れないことがわかった。これら試料においては、物理的な作用よりむしろ化学的作用が現象の要因となっていることがわかった。Al、Ti、C-グラファイト、CFRP をその場加熱を行ったが、表面上の変化はあるものの、プリスタリングあるいは剥離現象は確認できなかった。Al-Mg 合金の注入前の断面 TEM 像からは表面に水平に層構造が形成されていた。複合材料である CFRP はレジン(エポキシ樹脂)と炭素繊維による複合材料である。内部に含まれる炭素繊維は直径 5 μm である(図 6(b)参照)。元来有機物の樹脂であるレジン内に注入されたイオンの痕跡は確認できず、また数十 nm のオーダーの改質を行なうイオン注入の加工は数ミクロンオーダーの表面粗度や内部構造を持つ CFRP には現状では不適であった。

4. 結言

水素イオン注入を用いて半導体薄膜を形成する手法を、新たにチタン、アルミなど金属材料、CFRP 等炭素系複合材料へ転用を試みた。シリコン等の半導体結晶と同じ条件を用いたところ、アルミ・マグネシウム合金において表面に剥離現象を見出すことができた。試料の断面構造を

透過型電子顕微鏡法により評価したところ、圧延時の析出により形成したと思われる結晶相の存在が、剥離の発生を導いていることがわかった。このことから、多結晶を主体とする金属材料等においても、条件によって水素イオン注入を用いた剥離技術が転用可能であることを示すことができた。

謝辞

本研究の一部は、平成 22 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援経費(プロジェクト S1001033)ならびに公益財団法人科学技術交流財団知の拠点あいち重点研究プロジェクトの援助を受けて行われた。イオン注入実験の一部は公益財団法人若狭湾エネルギーにて行われた。試料作製の一部は愛知産業科学技術総合センターにて実施した。またご協力頂いた本学工学部電気学科電子情報工学専攻所属の学生に紙面を借りて感謝する。本研究は、平成 22 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援経費(プロジェクト S1001033)ならびに公益財団法人科学技術交流財団知の拠点重点研究プロジェクト(難加工性材料の超精密・高能率加工技術の開発)の援助を受けて行われた。一部のイオン注入は公益財団法人若狭湾エネルギー研究センターにて実施した。試料作製ならびに評価にご協力頂いた本学学生、田實洗大氏(現:サカエ理研工業株式会社)に紙面を借りて感謝する。

参考文献

- [1] M. Bruel, Electronics letters **31** (1995) 1201,
- [2] Q.Y. Tong, R.W. Bower, MRS Bulletin **23** (1998) 40