金属材料へのイオン注入

斎藤 一 男*

Ion Implantation into Metals

Kazuo SAITO*

Ion implantation is a unique technique for creating non-equilibrium phase surfaces or films, since atomic injection and atomic mixing can be effected at low temperatures without the restrictions of thermal diffusion or equilibrium phase diagrams. In this report we describe how ion implantation, including ion irradiation, can modify the microstructures of metals and synthesize specific structures such as metastable precipitates, amorphous phases, and quasicrystal phases. The application of ion implantation to surface and film modification to control the physical and chemical properties of the materials is also reviewed.

Key Words : Ion Implantation, Metals, Structural Changes, Surface Modification

1. はじめに

イオン注入法は、局所的な超高温、超急冷、超高压状態など非熱平衡下での原子挿入あるいは原子混合法である。したがって、熱拡散法などの従来法と異なり材料表面、薄膜の微細構造を熱力学的制約なしに変化させ、制御することができる。この方法は、微量の不純物添加法としてすでに半導体素子の製造に利用されているが、最近では、半導体以外の金属、セラミックス、高分子材料への応用が盛んに試みられている。

本総説では、イオン注入法の金属材料への応用について述べる。イオン注入法により金属材料の表面あるいは薄膜の構造、組成をどのように変えられるか、またどのような特殊構造を合成することができるか、そしてそれによって材料の物性、特性をどのように改変することができるかに注目して、これまでの代表的な研究結果や著者らの最近の研究結果を紹介しながら解説する。

2. イオン注入にともなう構造変化

イオン注入によって材料表面層の微視的構造は、どのように変化するのであろうか。その機構には元素添加の効果、イオン照射にともなう照射欠陥の導入の効果、イオンビームによる熱スパイクやビーム加熱などの熱的效果などが単独に、あるいは相畳して関与している。

以下には、金属材料における種々の典型的な構造変化を述べ、イオン注入法による構造制御の様相を眺めてみ

ることにする。

2.1 結晶変態

イオン注入により注入材料の結晶構造が別の結晶構造に変化することがある。例えば、面心立方格子 (fcc) の純ニッケルに自己イオン Ni を注入すると、六方晶 (hcp) に変態する。化学的に不活性な He, Ar¹⁾, あるいは非金属 P²⁾, Sb イオン³⁾ の注入でも fcc→hcp 変態が起こるので、この現象は、イオン種の化学的作用ではなく、いわゆる照射誘起変態とみなされる。とくに、イオン注入によって表面層に導入される内部応力の存在が変態を誘起すると考えられている。Sb イオンを注入したニッケル薄膜を透過電子顕微鏡観察すると、Sb イオンの飛程 (侵入深さ) よりも深い領域で、hcp 相への変態が起きていることから上述の考えが裏付けられる。

鉄基合金では、イオン照射によって fcc→bcc 変態が起こる。例えば、304 ステンレス鋼に 160 keV で 3×10^{16} ions/cm² の Fe イオンを注入すると、fcc のマトリックスに直径が 7~20 nm の大きさの bcc 結晶粒子が形成された⁴⁾。その結晶の方位関係は、(100)_{bcc}//(100)_{fcc} および [010]_{bcc}//[011]_{fcc} であり、鉄合金の fcc→bcc マルテンサイト変態でよく観察される Kurdjumov-Sachs の関係や、イオン照射した鋼に見出されている西山-Wasserman の関係と異なっている。これは、イオン注入にともなう変態がマルテンサイト変態と異なり、イオン照射による原子変位が直接 bcc 粒子の形成に関与している非平衡プロセスであると考えられている。前述のニッケルの fcc→hcp 変態が、平衡相から準安定相への変化であるのに対し、304 ステンレス鋼の fcc→bcc 変態は、準安定相から平衡相への変化である。このようにイオン照射によって結晶構造の変化が観察されている例を

* 金属材料技術研究所、筑波支所 (〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1)

National Research Institute for Metals, Tsukuba Laboratories (2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Table 1 Structural crystalline phase transformations in metals after ion irradiation.

Target metals	Ion species	Phase transformation
Fe	N, Ar	bcc $\rightarrow$ hcp
	C	bcc $\rightarrow$ martensite
Stainless steel	Neutron	austenite $\rightarrow$ ferrite
	H, P, Ni, Sb	austenite $\rightarrow$ martensite
	Ni	martensite $\rightarrow$ austenite
Co	Ar	hcp $\rightarrow$ fcc
Ni	He, N, P, Ar, Ni	fcc $\rightarrow$ hcp
Ti	N, Ar	hcp $\rightarrow$ fcc
Mo	N, Ar	bcc $\rightarrow$ fcc/hcp

表1に示した。鉄、モリブデン、チタンの場合には、C、N、Oなどによる表面汚染がともなうので、構造変化はそれら化合物の相変態とみなされることがある⁹⁾。

2.2 準安定析出物、化合物の形成

一定量のドーズ量を越えた高ドーズのイオン注入により室温のような低温において過飽和固溶体がえられるが、注入したままの状態あるいは注入後に熱処理をした状態で、バルク材にみられるような析出現象や化合物の形成が起こる。室温のような低温では熱拡散はほとんど無視されると思われるが、実際にはイオン照射による原子変位や照射誘起拡散、またビーム加熱などの効果によって原子拡散が進行していることがよく観察される。注入材に熱処理を施すときに、留意しておかなければならないことは、試料表面がシンクとなって表面層に低濃度領域が生じ、いわゆる無析出物ゾーン (precipitate-free zone, PFZ) が形成される場合があることである。

図1は、ニッケル表面にTiイオンを 1×10^{17} ions/cm² 注入した後、600℃で30分アニーリングして生成される変調構造と呼ばれる微細析出粒子の透過電子顕微鏡写真である⁶⁾。バルクのNi-Ti合金で形成される変調構造は、スピノーダル分解によって析出粒子が[100]方向に規則正しく配列するが、薄膜中に観察される組織は、局所的

Fig. 1 TEM micrograph of the surface layer of Ni implanted with Ti ions and annealed at 600 °C for 30min.

に配列が乱れている。また、写真の左側には前述のPFZが形成されているのがわかる。バルク材に形成される変調構造は、材料の硬さ、耐磨耗性、耐熱性、耐酸化性、さらに耐放射線損傷性など各種の材料特性を向上する効果をもつので、イオン注入法による表面改質への利用が試みられている⁶⁾。

アルミニウムでは、固溶度をもたないPbのイオン注入⁷⁾の結果が注目される。室温以下の低温では、過飽和固溶体が形成されている可能性があるが、400℃で注入すると約20nmの大きさのPb粒子が明確なファセットをもって分布していることがTEM観察により明らかにされている⁷⁾。

2.3 非晶質化

イオン注入により金属表面あるいは薄膜を非晶質化できることは基礎的および応用的見地から注目すべきことである。その非晶質化は、注入試料と注入イオンの組合せやイオン注入の条件に依存する。

まず、金属単体にイオン注入する場合、遷移金属へ非金属(メタロイド)を注入すると非晶質化が起こることがよく知られている。一般的に15 at. %以上の非金属イオン濃度が非晶質化に必要なようである。純鉄やステンレス鋼にTiイオンを注入すると表面が非晶質化する^{8), 9)}。この場合、Tiイオン注入にともなって表面に混入するCが非晶質相を安定化する作用をもつと言われている¹⁰⁾。このように非晶質化にはCやOのような不純物原子の存在が必要とされる場合がある。表2には、単金属に直接イオン注入して非晶質化する注入試料-イオン種の組合せを列挙した。ここで、金属-非金属イオン系の組合せにおいて非晶質-結晶化の境界領域を求めたHohmuthらの結果¹¹⁾を図2に示す。横軸に金属の原子半径、縦軸に非金属の原子半径をとり、非晶質化する場合と結晶である場合をプロットするとその境界線が、いわゆるHägg則によく一致することがわかる。すなわち、Hägg則は、金属と非金属の原子半径比 $R = r_{\text{metalloid}}/r_{\text{metal}}$ が $R < 0.59$ のとき、非金属は金属格子の格子間原子位置を占め、単純な結晶構造をもつ化合物を形成するとし、もし $R > 0.59$ ならば、複雑な構造をもつ化合物となるという法則である。したがって、 $R > 0.59$ に対して注入金属の格子内で単純な結晶構造をもつ相が核形成できず、非晶質相となるとみなすことができる。なお、上限境界線 $R = 0.88$ は、液体急冷の場合の結果を参考として示したものであるが、イオン注入材の場合、必ずしも当てはまらない例も見出されている¹²⁾。

さて、2元合金、化合物については、イオン種の化学的性質とは関係なく、イオン照射効果として非晶質化する例が多数報告されている。表3には、それらの結果を整理してまとめた。注入イオン種は、ほとんどHe, Ar,

Kr, Xe のような不活性ガスイオンであり、ドーズ量は、単金属の場合に比較して $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度で1～2けた

小さい。たとえば、Al-Ni 系では、 Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi_3 に近い組成で、室温におけるイオン照射で容易に非晶質化するが¹⁸⁾、AlNi 組成の合金は非晶質化しない。

しかし、AlNi 合金も77Kという低温で照射すると非晶質化し、これを室温にまで温度を上げると単純な

Fig. 2 Amorphous-crystalline phase boundaries for metals implanted with metalloid ions, shown as a function of the metalloid and the metal atomic radii (○, + amorphous alloy phases, △ crystalline alloy phases).

Table 3 Combination of metal targets and ion species producing amorphous phases by direct ion implantation.

target metals	Ion species
Be	Zn
Al	P, As
Fe	B, P, As, Si, Dy, Ta, Ti(C)
Stainless steel	P, Dy, Ti(C)
Co	B, P
Ni	B, P, As, Dy, Sb, Bi
Cu	B, P, Ta, W
V	S, Si, Se, Sn, Cl
Nb	N, P, S, Si, Se, Sn, Cl
Mo	N, P, S
Pd	B, Si
Pt	Au
Ga	Ar(at 4K)

Table 2 Binary systems producing amorphous alloy phases by ion irradiation.

Binary system	Amorphous alloy composition	Ions	Energy	Temperature
Al - Au	Al ₂ Au	He	200 (keV)	<10K
-Co	AlCo	Ar	250	<80K
-Ni	Al ₃ Ni, Al ₃ Ni ₂ , AlNi, AlNi ₃	Xe	50	77K
-Nb	Al ₅₅ Nb ₄₅	Xe	300	77K
-Pd	Al ₃ Pa, Al ₃ Pa ₂ , AlPd ₂	Xe	500	
-Pt	Al _{1-x} Pt _x (x = 10 - 90%)	Xe	500	
Fe - B	Fe ₃ B	Ar	4.0 MeV	
-Ti	FeTi, Fe ₂ Ti	Ni	2.5 MeV	
-W	Fe ₇ W ₃	Xe	250	
Ni - Ti	NiTi, Ni ₇ Ti ₂	Xe	300	
-Nb	Ni ₆₅ Nb ₃₅ , Ni ₁₆ Nb ₄ , Ni ₃₅ Nb ₆₅	Ni	0.5 MeV	
-Er	Ni ₁₆₅ Er ₄ , Ni ₁₃₅ Er ₆₅	Ni	3.0 MeV	
Cu - Ta	CuTa, CuTa ₃	Xe	300	
Au - Co	AuCo ₃	Xe	300	77K
-Ge	Au ₆ Ge ₄ , Au ₄ Ge ₆	Ar	80	270K, 77K
-Si	Au ₅ Si ₂ , Au ₇ Si ₃	Xe	300	77K
-V	Au ₄ V ₆	Xe	300	77K
-Te	AuTe ₃	He	100	4K
-Ti	Au ₆ Ti ₄ , Au ₃₅ Ti ₆₅ , AuTi ₃	Xe	300	
Mo - Ni	Mo ₆₅ Ni ₃₅ , MoNi, Mo ₃₅ Ni ₆₅	Xe	300	
-Co	Mo ₆₅ Co ₃₅ , Mo ₃₅ Co ₆₅	Ni	2.5 MeV	
-Ru	Mo ₅₅ Ru ₄₅	Xe	300	
V - Si	V ₃ Si	Xe	300	
Pt - Si	PtSi	Xe	300	
Pd - B	Pd ₇ B ₃	B	40	4K
-Si	Pd ₇ Si ₃	Si	40	4K
Re - Ta	Re ₃ Ta, ReTa	Ni	2.5 MeV	
Zr - Al	Zr ₃ Al	Ar	0.5-2.0 MeV	
-Ru	Zr ₃ Ru, ZrRu ₃	Xe	300	
Ge - Cu	Ge ₇ Cu ₃	He	100	4K
-Pb	Ge ₇ Pb ₃	Ge	90	4K
Bi - Au	Bi(trace Au)	Kr	400	10K
-Cu	Bi(trace Cu)	Kr	1.0 MeV	10K
U - Fe	U ₆ Fe	fission fragments		

CsCl 型結晶に変化することがわかった¹⁴⁾。一方、Al-Pt 系では、10~90%にわたる広範囲の Pt 組成に対して室温で非晶質化する¹³⁾。また、Bi 単体では非晶質化しないが、微量の Cu, Au 原子を添加し、10K 以下で照射すると非晶質相となることは興味深い^{15), 16)}。

2.4 準結晶相の形成

最近、結晶でもなく、非晶質でもない奇妙な対称性と不規則性を示す構造が見い出されて話題となった。NBS (National Bureau of Standards) の Slichter¹⁷⁾は、Melt spinning 法によりアルミニウムの Mn の固溶度を増し、延性をあまり下げずにアルミの強度を増すことを試みている際に、不思議な 5 回対称の構造をもつ物質を発見した。この結晶は、準結晶(Quasicrystal)と呼ばれ、全くの不規則構造でもなく、かと言って周期的構造でもなく、平均の結合方向が揃っているといった結晶と非晶質の中間に位置付けられるような構造である。現在、この準結晶を合成して何か新しい特性、物性の発現を狙った研究は行われていないが、将来、面白い性質を示す材料が見い出されるかも知れない。

さて、イオン注入法により準結晶の合成が行われている^{18)~20)}。典型的な例としては、Al-M 合金系(M=Cr, Mn, Fe) 多層膜を室温照射により非晶質化した後、やや高い温度で焼鈍したり、イオン照射すると非晶質構造から準結晶への変態が起こる。図 3 は、Al-Cr, Al-Mn, Al-Fe 系において、600 keV の Xe イオンを 4×10^{15} ions/cm² 照射した場合に、非晶質相、準結晶、あるいは準安定結晶を形成するかを示す温度-組成図表である²⁰⁾。室温で非晶質である試料は、組成と合金系に依存するが150~200℃の温度領域で準結晶に変化することを示している。その変態温度は、Al-Cr 系が最も高く、Al-Mn 系が最も低い傾向を示し、その組成は、遷移金

属Mが10~20 at. %の領域に限定されている。一方、Al 蒸着膜に直接 Mn⁺ イオンを150℃で $\sim 10^{16}$ ions/cm² 注入して準結晶を形成することも報告されている²¹⁾。最近では Al-遷移金属系のみではなく、Al を含まない系で準結晶の形成が多数見出されている。

準結晶の原子構造や形成機構については、いくつかのモデルが提案されているが、定性的には非晶質構造が若干の原子緩和を起こすことが許されて、結晶幾何学的に特異な擬結晶構造となると考えられる。いずれにしても、準結晶状態は、高温になると通常の幾何学的結晶となることから、非晶質と結晶の間の非平衡状態とみなされる。

3. 金属材料の表面・界面改質への応用

これまで、イオン注入あるいはイオン照射にともなう金属表面あるいは薄膜の構造変化の様相を述べてきた。このような微視的構造制御を利用して構造材料の表面改質から機能材料の特性改変まで様々な角度からイオン注入法の金属材料への応用が試みられている。そこで、金属材料の表面改質に関する代表的な結果を紹介してこれまでの研究開発の進展を展望するとともに、著者の最近の研究結果をまじえながら、金属材料へのイオン注入の応用の可能性を探ってみよう。

3.1 耐摩耗性の改善

金属材料の耐摩耗性を向上させるためには、表面層を硬化させることが必要である。英国の Harwell 原子力研究所のグループは、鉄鋼材料に C, N, B などのイオン注入を行い、はじめて鉄鋼材料の耐摩耗性に及ぼす影響を調べた²²⁾。従来、拡散法などの熱処理により浸炭、窒化、ホウ化処理などが行われているが、イオン注入法により表面層に硬い炭化物、窒化物、ホウ化物を形成することを狙ったのであろう。その結果、希ガスの Ne イオン注入でも効果が認められるが、C, N, B などの格子間型原子のイオン注入が著しい摩耗速度の減少をもたらすことが示された。イオン注入法は、通常の熱拡散法と異なり、固溶限を越えて元素添加が可能であり、すでに窒化、浸炭処理を施した材料の仕上げ処理としての利用が有望である。

最近では、304 ステンレス鋼や硬ベアリング鋼への Ti イオンと C イオンの 2 重注入により耐摩耗性の改善と摩擦係数の減少が報告されている²³⁾。その原因は、イオン注入層の非晶質化と TiC 粒子の微細析出によると考えられるが、N イオン注入では改善できなかった最硬鋼(440C など)の耐摩耗性を向上させることができたことは注目される。一方、Hartley らは、肌焼きた Cr-C ベアリング鋼に軟金属、Pb, Sn, Ag, In や Mo, S, Kr イオンを注入し表面の摩擦係数の変化を測定した²⁴⁾。その結果、Sn イオン注入の場合、最も摩擦係数が低下し 60%減少した。Pb 注入は急激な摩擦増加をもたらした、

Fig. 3 Temperature - composition diagram showing the quasicrystalline and crystalline regions for the Al-Cr, Al-Mn and Al-Fe systems (● amorphous, ■ crystalline).

激しい粘着すべりを起こすことが観察された。また、MoとSを2対1の割合で2重注入すると、それぞれの単独注入の場合よりも摩擦係数が小さくなった。Mo₂S化合物は固体潤滑剤として知られているので、2重注入により表面層にこの化合物が形成される可能性があるが、まだ直接的な証拠はえられていないようである。

3.2 耐酸化性の改善

金属材料の耐酸化性の改善には高温で安定で酸素や金属カチオンの拡散の障壁となるスピネル型あるいはペロブスカイト型酸化物を表面に形成することが必要といわれている。

鉄鋼材料では、Alを4～5%含むCr合金鋼が、800℃の熱処理でスピネル型酸化物Al₂O₃を形成し、1100℃ぐらいまでは耐酸化性にすぐれていることが知られている。そこで加工性の改善のため、Alの含有量を1～2%に落とした合金鋼表面にAlイオンを $\sim 10^{17}$ ions/cm²まで注入して耐酸化性の付与を図った²⁵⁾。その結果、1100℃における酸化速度は、注入量の増加とともに著しく減少し、表面層にはAl₂O₃の形成が認められた。また、オーステナイト系ステンレス鋼(20Cr-25Ni-1Nb)に希土類元素Ce、Yイオンの注入も行われ、これらのイオン種は酸化物-金属界面の近傍に集まって界面の密着性と安定化をもたらすと報告されている²⁶⁾。Yイオン注入した合金鋼の場合、800℃のCO₂雰囲気中における重量増加は、8ヶ月にわたって0.1～0.4%Y添加合金に匹敵している。また、Ni-20%Cr-2%Al合金では、Yイオン注入し1100℃空気中で繰り返し酸化試験を行った結果、500時間以上にわたって重量変化が認められず、はく離した酸化物重量は未注入材の場合の1/20になった²⁷⁾。このような耐酸化性の向上は、注入表面層にペロブスカイト型YCrO₃酸化物の形成によると考えられるが、酸化スケールの積算厚さがYイオンの注入深さよりも2けた以上大きく5μmに達しても、なお注入効果が顕著であることは注目される。

3.3 耐食性の改善

金属材料の腐食は、表面から進行する現象なのでイオン注入により表面改質し、腐食挙動の変化や耐食性改善の効果が調べられている。

鉄については、Cr, Ta, Moなどのイオン注入を行ってCrイオン注入した鉄試料が市販のFe-Cr合金鋼と同等の耐食性を示すことが見いだされた²⁸⁾。また、鉄に固溶しないTaイオンは、Crイオンよりも少量の注入量で耐食効果があり、Moイオンは孔食を抑止する作用があった。純鉄では、さらに種々のイオンを注入し、電気化学的な繰り返し電位掃引法により注入材の耐食性の評価が行われている²⁹⁾。その結果、酸素と親和力の大きいSi, Cr, Tiなどの注入が鉄表面層の溶出を抑制する効果があり、なかでもTiイオン注入が最も効果的であっ

Fig. 4 TEM micrograph (a) and TED pattern (b) from pure Fe implanted with Ti ions.

た。これは、Tiイオン注入層の透過電子顕微鏡観察の結果、図4に示すように非晶質層が形成されていることから⁶⁾、表面の非晶質化が耐食性向上に寄与していると考えられる。

アメリカ海軍研究所(NRL, Naval Research Laboratory)では、海上のターボジェットエンジン用のボールベアリングがエンジン停止中に海水腐食を起こすため、イオン注入によるベアリング鋼(52100, M50)の耐食性改善のプロジェクト研究を行った。その結果、150keVのCrイオンを 2×10^{17} ions/cm²まで注入することにより孔食を抑えることに成功したと報告している³⁰⁾。ボールベアリングのような精密機械部品は、許容される摩耗量あるいは寸法変化がきわめて厳しく、恐らく1μm以内に規制されることを考慮すると、イオン注入は最終仕上げの表面処理法としてユニークな方法と言える。

このほか、NRLではAlへの各種イオン注入やTi, ステンレス鋼へのPtなどの貴金属イオン注入を行って耐食性を調べている³¹⁾。一般に、耐食性改善のために必要な貴金属イオンの注入量は、耐摩耗性のような機械的性質改善に要する注入量よりも少量で済むので省資源の見地から有効な表面改質法と考えられる。とくに高価な医療用材料などへの注入効果は実用的にも興味ある研究分野であるが、まだ本格的な取り組みには至っていないようである。

3.4 耐応力-腐食割れ性の改善

表面に敏感な特性として、表面腐食性が挙げられるが、これと密接に関連して応力-腐食割れの現象は、材料表面の機械的性質にも係わり合いのあるきわめて重大な問題である。

近年、金属材料の中でも金属間化合物の特異な特性が注目され、例えば、軽量耐熱材料としてTiAl化合物の機械的性質が調べられている。しかし、TiAl材料は、常温における加工性、延性に乏しいという難点があり、その原因の1つに材料表面のマイクロクラックの存在が挙げられている。

そこで、構成元素TiおよびAlと反応性の高い窒素

イオンを注入することにより、TiAl 金属間化合物表面を改質し、その応力-腐食割れ性を改善することを試みた⁸²⁾。図 5 は、窒素イオン注入による TiAl 表面の微小硬さの増加率と組成比との関係を示す。化学量論組成 (36 mass%) を境にして両側組成で大きな硬さの増加が認められ、 5×10^{17} ions/cm² の注入で未注入材の硬さの 2 ~ 3 倍に達する。さらに、注入材の腐食試験を行った結果を図 6 に示す。未注入材の表面には、多数のマクロクラックが発生しているのに対し、窒素注入するとそれらは消えて、 17×10^{17} ions/cm² の高ドーズ注入では全く見られなくなる。注入窒素は、固溶する一方、窒化物を形成していることから、固溶窒素による内部圧縮応力の導入と窒化物形成による表面セラミックス化が TiAl 材料の耐応力-腐食割れ性を改善していると考えられる。

3.5 接合界面の密着性改善

イオン注入を利用して異種材料の接合界面の密着性を改善することができる。異種金属の接合体を高温に加熱

Fig. 5 Hardness increase of the intermetallic compound TiAl after nitrogen ion implantation.

(a) unimplanted (b) 5×10^{17} /cm² (c) 17×10^{17} /cm²
Fig. 6 SEM images of the etched surface of the TiAl specimens implanted with nitrogen ions.

(a) (b)
Fig. 7 Morphology of the Kirkendall voids produced at the Ti/Ni interface (a) before and (b) after Ar ion mixing.

し、拡散による界面反応を起こさせて接合する方法があるが、各金属の拡散係数の相異によって接合界面にいわゆるカーケンダルポイドが発生し、界面の結合が破れる現象が知られている。たとえば、Ti/Ni 対を作製し加熱すると接合界面に多数のポイドが発生し、脱落してしまう。そこで、この系の Ti/Ni 2 層膜に Ar イオン照射し Ti/Ni 界面を相互に原子混合させると、図 7 に示すようにカーケンダルポイドの微細化と同時に Ti/Ni 界面を非晶質化することができた⁸³⁾。すなわち、室温のような低温で Ti/Ni 界面の原子混合が可能となり、いわゆる低温プロセスによる接合界面の改質を行うことができることを示している。この方法は、イオンミキシング法と呼ばれ、異種金属だけでなく、セラミックス膜/金属、ポリマー/金属などの異種材料接合にも原理的に利用できることに注目すべきである。

一方、純鉄、鉄鋼材料の表面にあらかじめ Ti イオン注入して表面を非晶質化した後、セラミックス TiC 膜をコーティングすると未処理材へのコーティングの場合に比べてその密着性が改善されることが見い出されている⁸⁴⁾。この結果は、イオン注入をコーティング前処理としても利用できることを示唆するもので、今後、イオンミキシング法との比較、評価試験を行うことにより新しい表面処理法として発展することが期待される。さらに、イオン注入法と蒸着を同時に行って比較的厚い密着性のよい特殊皮膜の作製も試みられている。たとえば、ボロ

Fig. 8 Multi-plots of the diffraction patterns obtained from Mo thin films implanted with various doses of nitrogen ions.

ン、アルミニウム、チタンなどを蒸着させながらNイオン注入を行って非常に密着性のよいBN, AlN, TiNなどのコーティングが行われている³⁵⁾。とくに立方晶BN(c-BN)は、ダイヤモンドに匹敵する硬さを持ち、熱的にも安定であることから、今後の研究開発の成果が期待される。

3.6 超伝導性化合物薄膜の合成

イオン注入法を利用して、化合物超伝導薄膜を合成する試みがいくつかなされている。NaCl型(B1)化合物については、ニオブに60 keVでNイオンを 3×10^{17} ions/cm²注入した後、900℃で10分焼鈍すると、超伝導遷移温度 T_c が、9 Kから12.9 Kまで上昇することが見出され⁸⁶⁾、NbNの形成を示唆している。また、Mo薄膜にNイオンを 1×10^{17} ions/cm²から 16×10^{17} ions/cm²まで広い範囲の注入量にわたって注入し、B1型MoN化合物の合成も行われている³⁷⁾。図8には、N注入にともなうX線回折図形の変化を示す。 5×10^{17} ions/cm²の注入量近くでB1-MoNの形成が認められ、その構造変化は、次のように表される。

bcc Mo → fcc Mo₂N → B1-MoN → hexagonal MoN
 T_c は、図9に示すようにB1-MoNの形成に対応して $T_c \sim 7$ Kまで上昇し、その後は実質的な T_c 増加は認められなかった。

また、A15型化合物では、Nb₃Sn³⁸⁾、Nb₃Al³⁹⁾、Nb₃Ge³⁸⁾、さらにNb₃Si⁴⁰⁾などの薄膜合成が行われている。しかし、現在のところ、イオン注入法による高い T_c を示す化合物の合成は成功していない。その原因として、イオン注入にともなう化合物の化学量論組成からのずれ、長範囲規則の欠損、内部歪の導入、さらに、頑固な格子欠陥の残存などが挙げられる。

また、最近、酸化物超伝導体への各種イオンの注入効

Fig. 9 Change of the superconducting transition temperature T_c with nitrogen ion dose for Mo thin films.

果が調べられている。しかし、著者らの予備実験を含めてまず再現性のあるデータを集積することが先決で実質的な議論をする域に達していないと思われる。

4. おわりに

金属材料へのイオン注入は、1970年代初期にはじまって以来、ここ数年来、新しい表面改質法として金属材料を中心に多岐にわたる研究分野で関心が高まっている。実際に、機械工具類への注入により耐久寿命の延長化を図ることなど、実用化段階に入っている分野も出現してきている。大型の構造材料への注入は、技術的に不可能なことではないが、付加価値の高い特殊材料の開発が要求されよう。

イオン注入の場合、通常、イオンの侵入深さは0.1～0.5 μm程度とみなされるので、いわゆる表面改質にとどまらず薄膜材料の材料特性、機能性の開発に利用できる。また、各種機器・部品の軽量小型化、高品質、高信頼性の要求がますます高度化する時代にあって、イオン

注入による材料の微視的構造制御を十分に生かして新しいミクロな表面処理法として発展することを期待したい。
(1988-4-22 受理)

文 献

- 1) V.N. Bykov, V.A. Troyan, G.G. Zdorovsteva and V.S. Khaimovich; *Phys. Stat. Sol., (a)*, **32**, 53 (1975)
- 2) E. Johnston, T. Wohlenberg and W.A. Grant; *Phase Transitions*, **1**, 23 (1979)
- 3) E. Johnston, L. Sarholt-Kristensen and A. Johansen; *Nucl. Instr. and Meth.*, **209/210**, 363 (1983)
- 4) E. Johnston, U. Littmark, A. Johansen and C. Christodoulides; *Phil. Mag.*, **A 45**, 803 (1982)
- 5) I.M. Belli, F.F. Komarov, V.S. Tishkov and V.M. Yankovskii; *Phys. Stat. Sol., (a)*, **45**, 343 (1978)
- 6) K. Saito; Proc. 11th Symposium on Ion Sources and Ion Assisted Technology, p.589 (1987, Tokyo)
- 7) P.A. Thachery and P.S. Nelson; *Phil. Mag.*, **19**, 169 (1969)
- 8) J.A. Knapp, D.M. Follstaedt and S.T. Picraux; Ion Implantation Metallurgy, p.152 (Met. Soc. AIME., 1980)
- 9) I.L. Singer, C.A. Carosella and J.R. Reed; *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 923 (1981)
- 10) J.A. Knapp, D.M. Follstaedt and B.L. Doyle; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B7/8**, 38 (1985)
- 11) K. Hohmuth, B. Rauschenbach, A. Kolitsch and E. Richter; *Nucl. Instr. and Meth.*, **209/210**, 249 (1983)
- 12) W.A. Grant, A. Ali and P.J. Grundy; *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 809 (1981)
- 13) L.S. Hung, M. Nastaski, J. Gyulai and J.W. Mayer; *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 672 (1983)
- 14) C. Jaoumen, J.P. Riviere, A. Bellam and J. Delaford; *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 591 (1985)
- 15) A. Wolthius and B. Stritzker; *Physique*, **44**, C5-489 (1983)
- 16) R.S. Averback, P.R. Okamoto, A.C. Baily and B. Stritzker; *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 556 (1985)
- 17) D. Sheckman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn; *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984)
- 18) D.A. Lilienfeld, M. Nastasi, H.H. Johnson, D.G. Ast and J.W. Mayer; *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 2985 (1986)
- 19) J.A. Knapp and D.M. Follstaedt; *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1591 (1985)
- 20) D.A. Lilienfeld, L.S. Hung and J.M. Mayer; *MRS Bulletin*, **16**, 31 (1987)
- 21) J.D. Budai and M.J. Aziz; *Phys. Rev.*, **B33**, 2876 (1986)
- 22) N.E.W. Hartley, W.E. Swindlehurst, G. Dearnaley and J.F. Turner; *J. Mater. Sci.*, **8**, 900 (1973)
- 23) D.M. Follstaedt, F.G. Yost, L.E. Pope, S.T. Picraux and J.A. Knapp; *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 358 (1983)
- 24) N.E.W. Hartley, G. Dearnaley, and J.F. Turner; Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, p.423 (Plenum, New York, 1973)
- 25) U. Bernabai, M. Cavallini, C. Bombara, G. Dearnaley and M.A. Wilkens; *Corrosion Sci.*, **20**, 19 (1980)
- 26) J.E. Antill, M.J. Bennett, R.F.A. Carney, G. Dearnaley, F.H. Fern, P.D. Goode, B.L. Myatt, J.F. Turner and J.B. Warburton; *Corrosion Sci.*, **16**, 729 (1976)
- 27) S.K. Lau, R.R. Jensen, R. Kossowski and S.C. Singhal; Proc. NATO Advanced Study Institute on Surface Engineering (Les Arcs, 1983)
- 28) V. Ashworth, D. Baxter, W.A. Grant, R.P.M. Procter and T.C. Wellington; *Corrosion Sci.*, **16**, 775 (1976)
- 29) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki; *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 1009 (1981)
- 30) Y.F. Wang, C.R. Clayton, H. Herman, G.K. Hubler, W.H. Lucke and J.K. Hirvonen; *Thin Solid Films*, **63**, 11 (1979)
- 31) E. McCafferty, G.K. Hubler, P.M. Natishan, P.G. Moore, R.A. Kant and B.D. Sartwell; *Mater. Sci. Eng.*, **86**, 1 (1987)
- 32) 斎藤一男, 松島忠久; 第1回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, p.43 (東京, 1985)
- 33) K. Saito and M. Iwaki; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B7/8**, 626 (1985)
- 34) K. Saito, A. Takei, M. Tosa, K. Yoshihara, K. Nii and M. Iwaki; Proc. 9th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, p.499 (Tokyo, 1985)
- 35) M. Sato, K. Yamaguchi, Y. Andoh, Y. Suzuki, K. Matsuda and F. Fujimoto; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B7/8**, 910 (1985)
- 36) K. Gamo, H. Goshi, M. Takai, M. Iwaki, K. Masuda and S. Namba; *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**, 1853 (1977)
- 37) K. Saito and Y. Asada; *J. Phys. F. Met. Phys.*, **17**, 2273 (1987)
- 38) J.M. Soeder and B. Stritzker; *J. Nucl. Mater.*, **72**, 270 (1987)
- 39) M.T. Clápp; *J. Appl. Phys.*, **55**, 331 (1984)
- 40) M.T. Clapp and R.M. Rose; *J. Appl. Phys.*, **51**, 540 (1980)