イオン注入材の電気化学的性質

高橋 勝 緒*

Electrochemical Properties of Ion-Implanted Metal Surface

Katsuo TAKAHASHI*

Application of ion implantation to the modification of the electrochemical properties of metals are reviewed. It has been observed that ion beam radiation, alloying, and chemical compound formation associated with an ion implantation influence the electrochemical reaction properties of metals. The anodic dissolution reaction of metals is an important process in corrosion, and its suppression by ion implantation is expected to be a useful modification for corrosion inhibition. The anodic dissolution of ion-implanted surface layers has been investigated by means of multisweep cyclic voltammetry. The ion implantation of metal ions, such as Cr^+ , Ti^+ , and Ta^+ , to form a passive surface layer has been found to be effective in the corrosion inhibition of iron substrates. The effect on corrosion behavior due to the amorphization associated with ion implantation has also been investigated, and B^+ -implantation was found to be effective in the amorphization of pure iron and martensitic stainless steel, but not in that of austenitic stainless steel. Modification of metal substrates, such as Ti, Al, Mg, Cr, Ag, has been studied from various points of view, and the formation of TiN by N^+ -implantation has been extensively studied because of its high hardness, wear reduction, gold color, and high corrosion resistance. In future, extremely high-dose implantation will be investigated as a means of forming surfaces offering new properties and functions.

Key Words : Ion Implantation, Electrochemical Properties, Corrosion

1. は じ め に

材料の表面の性質を変え、種々の目的に適合させる方法は古くから塗装やめっき、ほうろう引などとして生活物資の中に浸透している。今日では、これに真空蒸着法を基礎とした種々の表面層形成技術、例えば、物理的あるいは化学的蒸着法 (PVD および CVD)、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy) などが用いられ、また、LB 膜法など表面層の分子配列を制御する表層形成技術が長足の進歩を遂げている。これらに加え、高エネルギーに加速したイオンビームを用いる表層改質技術も多方面で利用されつつある。ここで、イオンビームの利用、特にイオン注入法は、基板材料の上に異質の表面層を形成する他の方法に比べ、基板表層中に他の元素を添加して新表層を生成する方法であり、しかも、高エネルギーイオンの照射により、熱力学的に安定な表層物質のみならず、準安定な新物質の形成が可能なことにその特色がある¹⁾。

金属の表層改質については、その目的として、見掛けの色つやや手ざわりなどをはじめとして、表面の機械的

強度 (硬度、耐摩耗性など) とともに、耐食性、耐薬品性が特に重要性をもっている。その耐食性についても、大気中をはじめ、真水、海水、種々の化学薬品中、および、温度や、光照射、機械的変形、摩耗などとの複合的な環境条件により、その要求は多種多様である。これらの要求に対し、イオン注入法がどこまでその効果を発揮し得るかにについては、母材と注入元素の組み合わせの多様性とも相まって、その実用研究は進展しつつあるが、体系的知見が整理される段階には至っていない。イオン注入という比較的大型かつ高価な装置を用い、微量の元素 (たかだか $10 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) を多量のエネルギーを用いて添加する表層改質が生かされ、他の表層処理に勝る方法でありうるか否かは今後の研究に待つところが大きい。

本稿では、金属、主に鉄基板へのイオン注入によって、その電気化学的性質がいかに変化するかにについてこれまでに得られた研究結果を述べ、その他金属に対するイオン注入効果について簡単に触れる。

金属の電気化学反応、特にアノード溶解挙動は、金属の酸化、主に湿性腐食における金属の溶解あるいは錆の発生に深く関わる現象であり、鉄の腐食はその代表例と考えられる。またここで紹介するサイクリックボルタメトリー法 (電位掃引を繰り返し行う電流-電位曲線の測定) は、通常の腐食試験方法ではないが、イオン注入

* 理化学研究所 (〒351-01 埼玉県和光市広沢2-1)

RIKEN [The Institute of Physical and Chemical Research] (2-1, Hirose, Wako-shi, Saitama 351-01)

層という、材料表層中に組成の深さ分布を持った表層物質のアノード溶解挙動を観測・評価するのに適した方法として説明する。これらの結果から、イオン注入層の特色、イオン注入層が示すアノード溶解および不働態化の性質等が理解され、イオン注入法による多種多様な表層改質のヒントになれば幸いである。

2. イオン注入した鉄表層の電気化学的性質

純鉄基板へ種々のイオンを注入し、その電気化学的性質、特にアノード溶解挙動に着目した研究は、1970年代半ばより、英国の Ashworth 等によって始められ^{2)~6)}、それと前後して、西独の Wolf 等^{7),8)}および筆者等^{9)~12)}のグループなどで研究が進められた。

鉄基板へのイオン注入効果としては、まず、イオン照射効果、すなわち、鉄表面に高速イオンビームが衝突することによる表層の構造変化や照射損傷の影響を調べる立場から、アルゴンイオン注入が行われた^{8),10)}。次に、鉄への異種元素の注入効果として、通常の高耐食性合金を表層に生成させることの発想からクロムあるいはニッケルイオン注入が行われ、耐食性改善効果のあることが見出された^{4),10),14),15)}。さらに、イオン注入による特異な異種元素の添加効果として、Ta, Pb, Cu, Ti 等、鉄への溶解度の小さい金属元素を注入し、通常熱平衡状態としては得られない準安定新合金層形成の効果が調べられた^{6),10),11),13)}。

これらの研究において、Ashworth 等は、ポテンシオダイナミック法（電位掃引法）を用い、イオン注入した試料電極の電位を、浸せき電位 $\rightarrow +1.25\text{ V} \rightarrow -1.05\text{ V} \rightarrow +1.25\text{ V}$ と3回掃引することにより、はじめの正方向および次の負方向への電位掃引により、試料表面に形成する空気酸化層の性質を観測し、第3の正方向への電位掃引により注入層についての情報が得られるとしている。このような測定の結果、図1に示すように、 Cr^{+} 、あるいは Ta^{+} -注入ではアノード分極領域における著しい電流低下が観測され、これらの元素の注入が鉄のアノード溶解抑制効果、ひいては鉄の耐食性改善に役立つことが示された。また、 Pb^{+} -注入では、アノード溶解抑制効果は顕著ではないが、 -0.5 V より負の電位領域に現れる還元電流は減少し、水素発生反応が抑制されることを示している。なお、 Ar^{+} -注入は純鉄とほぼ等しい電流-電位曲線を示し、イオン照射による影響がほとんど現れないことを示している^{3)~5)}。

その後このようなイオン照射効果の面からは、Bono-ra 等が、鉄に Ar^{+} (120 keV , $10^{15}\text{--}10^{17}\text{ ions/cm}^2$) を照射し、化学エッチング後の表面形態の観察から、注入により組織変化が生じること、また、低注入量では、鉄表面の酸化皮膜中の酸素が表層中に押し込まれる効果があるが、高注入量では注入に伴うスパッタにより表面層が

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for pure iron (Fe) and Ar-, Cr-, Ta-, and Pb-implanted iron electrodes in a pH 7.3 acetate buffer solution^{8)~9),12)}.

Dose: $2 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$, acceleration energy: 20 keV, potential sweep rate: 0.8 or 1.33 mV/s

失われることを見出ししている¹⁵⁾。また、このようなイオンビーム照射効果と、レーザービーム照射による表面の熔融効果とを比較し、ビーム照射が表面のアモルファス化をもたらし、局部電池の微細化による腐食の均一化をもたらすことを見出ししている。しかし、このような改質効果は、極くマイルドな腐食条件でのみ現れる¹⁷⁾。

さて、このような金属の電気化学的反応性に及ぼすイオン注入効果は、注入層の溶出過程を追跡して評価する方法として多重掃引電流-電位曲線測定法（マルチスイープサイクリックボルタノメトリー、CVM法）を用いることにより、より明確に検討することができる。図2(a), (b), (c)は、それぞれ、純鉄、および $3 \times 10^{16}\text{ ions/cm}^2$, 10^{17} ions/cm^2 の Cr^{+} をイオン注入した鉄を作用電極として測定した電流-電位曲線（CVM）である。電解液は溶存酸素を除去した pH 5 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で、マイルドな腐食環境に相当する^{10),11)}。

図2(a)の純鉄では、繰り返し電位掃引に伴い、 $-0.4\text{--}0.2\text{ V}$ 付近にはほぼ定常的なアノード溶解電流ピークが観測される。また、それより正の電位領域では不働態化による電流低下が現れる。これに対し、低濃度の Cr^{+} 注入試料(b)では、電位掃引開始初期にはアノード溶解電流は少なく、掃引繰り返しの伴いそれは増大する。この変化は注入層の溶出過程を示すもので、CVM測定後の試料表層中のクロム濃度の深さ分布の測定結果(図3)と結び付けられる。一方、高濃度 Cr^{+} -注入(図2(c))では、 ~ 20 回の電位掃引においてもアノード溶解電

Fig. 2 Multi-sweep cyclic voltammograms (CVM) for pure iron (a), 3×10^{16} Cr⁺ ions/cm²-implanted iron (b), and 1×10^{17} Cr⁺ ions/cm²-implanted iron (c) in a pH 5 acetate buffer solution^{10,11}. Acceleration energy : 150 keV, n_c : number of potential-sweep cycles, potential sweep rate : 50 mV/s.

Fig. 3 Concentration-depth profiles of Cr in Cr⁺-implanted iron surface layer¹⁰. Doses : ○, ● = 1×10^{17} ; □, ■ = 6×10^{16} ; △, ▲ = 3×10^{16} Cr⁺/cm². ○, □, △ = before CVM measurement; ●, ■, ▲ = after CVM measurement.

流の増加はわずかで、CVM 測定後も鏡面が保たれており、注入層の溶解が進行し難いことを示している^{10,11}。

図3は二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて測定した鉄表層中のクロムの濃度-深さ分布である。注入量の異なる3種の試料について、CVM測定前後の分布を比較している。 1×10^{17} Cr⁺/cm²注入試料では、CVM測定による分布の変化は認められず、表層の溶解が生じ

Fig. 4 Relative anodic peak current against number of potential-sweep cycles of CVM for ion-implanted iron electrodes in a pH 5 acetate buffer solution. Doses of Zn, N, Ar, Fe, O, Ni, Cr, Si, and Ti are 1×10^{17} ions/cm², and an acceleration energy, 150 keV.

ないことを示している。それに対し、 3×10^{16} Cr⁺/cm²注入試料ではクロムの残存量は少なく、注入層のほとんどが失われている。

CVMを用い、種々の元素の注入効果を比較するため、電流-電位曲線上に現れるピークアノード電流密度と電位掃引回数の関係をプロットした結果を図4に示す。なおここでは、各掃引における純鉄の値を基準とし、種々の注入試料について電流比を示した。図から、Ar⁺およびN⁺注入の影響は少なく、Ti⁺、Cr⁺、Si⁺注入などによって著しくアノード溶解が抑制されることが分かる。また、Zn⁺注入では、純鉄よりも溶解が促進されることがわかる^{10~13}。

上記のような測定では、窒素注入による耐食性改善効果は明らかではないが、窒素注入した試料を大気中に数年間放置した結果では、非注入部分に比べ著しく錆の発生が少なく防錆効果が認められる。

また、上記のようにTi, Cr等がアノード溶解抑制効果を持つことから、それらの元素の酸化物層による不働態化が有効であると考えられる。このことから、TiあるいはCr注入層にさらに酸素注入を行いその効果を調べた¹⁸。Cr⁺-O⁺二重イオン注入では、Cr⁺注入に比べ、アノード溶解抑制効果が増す傾向が見られるのに対し、Ti⁺-O⁺二重注入では、Ti⁺注入に比べわずかなアノード溶解電流の増加が見られた。またこの系では、このアノード溶解処理により、試料電極表面に、青、紫、赤紫

色などの明瞭な着色が見られる特色がある。これは、鉄表層中のチタンが酸素注入により選択的に酸化され、電解処理により注入層中の鉄の選択的溶出が起こってチタン酸化物が濃化することにより発色するものと解釈されている。このような着色は O^+ 注入量に依存することから、注入量により色彩をコントロールする方法となることが示された^{19), 20)}。

Ti^{+} 、あるいは Cr^{+} -注入とともに、不働態化皮膜形成に寄与する Ta^{+} -注入については Ferber 等の報告もある²¹⁾。それによれば、アノード溶解抑制効果は、注入層からの鉄の選択的溶出により Ta の濃化が起こり、その不働態化皮膜形成により耐食性改善効果が現れるものとされている。また、カソード反応についても抑制効果が見られるが、 Ta^{+} -注入時に真空系内の残留ガスの表面吸着により混入生成する炭素層の効果に起因するものと見なしている。

鉄および鉄基合金への B^{+} -注入については、Kim 等の報告がある²²⁾。純鉄および、オーステナイト系ステンレス鋼 (AISI 316) とマルテンサイト系ステンレス鋼 (AISI 440 C) に、 $2 \times 10^{17} B^{+}ions/cm^2$ を 40 keV で注入し、 $0.5 mol/dm^3 H_2SO_4$ および $0.1 mol/dm^3 NaCl$ 水溶液中での分極曲線の測定により、耐食性に及ぼす注入効果を論じている。図 5 は硫酸中での測定結果で、純鉄 (a) およびマルテンサイト鋼において B^{+} -注入効果が著しく現れるのに対し、オーステナイト鋼では効果は見られない。さらに $NaCl$ 水溶液中では、マルテンサイト鋼で孔食の成長が妨げられ、耐食性向上効果が見られるのに対し、純鉄およびオーステナイト鋼ではアノード溶解電流が増大する傾向が見られ、耐食性の向上は期待できない。このような結果は、TEM を用いた組織観察および電子線回折のパターンから、純鉄およびマルテンサイト鋼においては、 B^{+} -注入によりアモルファス相 (あるいは超微細結晶相) の増加が著しいのに対し、オーステナイト鋼ではアモルファス化がほとんど進行しないことが見い出され、ホウ素注入による耐食性向上効果の主因

Fig. 6 Cyclic voltammograms (a) and relationship between anodic peak current density and number of potential sweep cycles (b) for $6 \times 10^{16} Cr^{+}ions/cm^2$ -implanted 15%Cr-Fe alloy in a ($0.5 mol/dm^3 Na_2SO_4 + 0.01 mol/dm^3 H_2SO_4$) solution²³⁾.

として表層構造の変化を挙げている。

鉄-クロム合金へのイオン注入効果として、過不働態化領域のアノード溶解挙動に及ぼす Cr^{+} -あるいは O^{+} -注入効果を調べた例がある²³⁾。15% Cr-Fe 合金に $6 \times 10^{16} Cr^{+}ions/cm^2$ を注入した試料について、図 6 (a) に示すようなサイクリックボルタンモグラムが得られる。1.1 V 付近に現れる電流ピークの値を電位掃引回数に対しプロットすると図 6 (b) に示すような関係が得られる。このピーク電流値は、ほぼ合金中のクロム濃度に比例することから、ピーク電流-電位掃引回数の関係は、表層中のクロムの濃度-深さ分布を示すものと考えられる。これを SIMS により測定した深さ分布と比較すると、表面層 (Fe および Cr) が 3 価で溶出することに対応し、このような電位掃引繰り返しに伴う過不働態化溶出の機構の検討に役立つ。また、Cr-Fe 合金への O^{+} -注入は、過不働態化領域での溶解を促進する傾向を示し、表面層中での酸化物生成効果と過不働態化の関係を考察する手がかりを与える。

一方、金属表層の改質方法として、ダイナミックミキ

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves for pure iron (a), AISI-316 stainless steel (b), and AISI-440 C stainless steel (c) in a $0.5 mol/dm^3 H_2SO_4$ aqueous solution²²⁾.

---: unimplanted, —: $2 \times 10^{17} ions/cm^2 B^{+}$ (40 keV)-implanted steels.

シング法など蒸着法とイオンビーム照射とを組み合わせる方法が種々工夫され、発展しつつある²⁵⁾。

鉄基板上に蒸着したアルミニウム薄膜へ Ar^+ -注入等を行うと、Al-Fe 界面での原子混合が起こるとともに、Al 層の平面的均質化も生じ、耐食性改善効果を示すことが見出されている²⁴⁾。

また、Erdemir 等は、TiN の高硬度、耐摩耗性、耐食性などの緒特性に着目し、鉄表面に付加した 3 種の TiN 層の耐食性の比較を試みている²⁶⁾。ここでは、いずれも厚さ約 $1\ \mu\text{m}$ で、スパッタ蒸着した Ti 薄膜に $4 \times 10^{17}\ \text{N}^+\text{ions}/\text{cm}^2$ ($50\ \text{keV}$) を注入し、アニールにより TiN 層を生成させたもの、TiN をスパッタ蒸着したもの、および、イオンプレーティング法により TiN 層を付加したものをを用いている。 $0.5\ \text{mol}/\text{dm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での電流-電位曲線の測定結果は、イオンプレーティング法が優れている結果を表しているが、十分吟味した製造条件において得られるイオン注入法あるいはイオンビームミキシング法による皮膜も良好な耐食性を示すと結論づけている。ただし、これらの表面皮膜形成法と純イオン注入法では、はく離や形状変化の面から目的を異にする表面処理法ということもできる。

以上に述べたアノード溶解挙動に及ぼすイオン注入効果とは別に、カソード分極における水素発生反応に及ぼす注入効果も検討されている。すでに述べたように⁵⁾、 Pb^+ -注入によりカソード電流抑制効果が生じる一方、 Pt^+ -あるいは Au^+ -注入により水素発生反応が促進されることが Wolf 等により見出されている²⁷⁾。これらの結果は、一方で、局部電池機構による腐食において、カソード反応となる水素発生反応を抑制する防食効果が期待されるとともに、反応の活性化により水素過電圧を低減させる水素発生電極触媒特性の向上効果が期待できる^{28), 29)}。

3. 種々の金属の電気化学的性質に及ぼすイオン注入効果

前節で述べた鉄表層の改質の他、種々の目的で色々な金属の表層改質が試みられている。鉄も含め、アルミニウム、チタン、ホウ素等への窒素注入は、窒化物の生成による金属表面の硬化、耐摩耗性の向上など機械的性質の改善方法としての研究が多い^{30)~32)}。イオン注入による金属窒化物の生成は、窒素が最も注入し易い元素(装置の面から)の一つであることから、当然耐食性改善効果についても注目されている。先に述べたように²⁶⁾、金属基板表面に TiN 層を形成する場合の効果が論じられている一方、Al 基板へ直接窒素を多量注入して AlN 層を形成する方法についての研究もなされている^{33), 34)}。

アルミニウム基板へのイオン注入による耐食性改善効果については、まず、Ashworth 等のグループにより研

Fig. 7 Anodic polarization curves for Fe^+ ($100\ \text{keV}$)-implanted magnesium alloy (AZ91C) in pH 9.3 borate buffer containing 1000 ppm NaCl ³⁷⁾. A : unimplanted, B : 1×10^{16} , C : 5×10^{16} , D : 1×10^{17} , E : $2 \times 10^{17}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ implanted Mg-alloy.

究が行われた^{35), 36)}。高純度アルミニウムおよび高張力アルミニウム合金〔Zn, 5.6 % + Mg, 2.5 % + Cu, 1.6 % + Cr, 0.3 % を含む〕について、 Ar^+ -および Mo^+ -注入が行われ、電流-電位曲線の測定結果から、 Mo^+ -注入により耐食性が改善することが見出されている。

マグネシウム基板へのイオン注入が、Mg 中の不純物の効果を調べる見地から行われている³⁷⁾。高純度 Mg および AZ 19 C 合金 (Al, 9 % + Zn, 0.67 % + Mn, 0.08 % を含む) へ、 $1 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ の Fe^+ を加速電圧 50-180 keV でイオン注入し、1000 ppm の NaCl を含む pH 9.3 のホウ酸-ホウ酸ナトリウム緩衝溶液中で分極曲線を測定し、電子顕微鏡観察も行っている。通常、Mg 中に Fe, Ni 等の不純物が存在すると、著しく局部腐食が増速されるのに対し、このイオン注入では、図 7 に示すような分極曲線が得られ、開回路電圧 (浸せき電位) が正 (貴) 側にシフトすること、およびアノード溶解電流の低下が見られることから、注入による耐食性改善効果が現れており、それらの結果をもとに腐食機構が論じられている。

チタン基板へのイオン注入は、高耐食性金属をさらに表層改質する系として注目されており、Gleaves 等の研究³⁸⁾ 以後かなりの報告がある。すでに述べたように、機械的性質の改善効果ともあいまって、特に TiN の生成が注目されている。また、チタンの高耐食性電極材料としての重要性からの研究があり、 Pd^+ -注入による割れ目腐食の防止効果³⁹⁾ や電極触媒活性化、Ni-Ti 合金への高エネルギー (2.5 あるいは 5 MeV) Ni^+ -注入を行いアモルファス化による耐食性改善効果が見られるなど

の報告もある⁴⁰⁾。また、Ti-6 Al-4 V 合金への窒素注入による人工関節材料の改質を、摩耗腐蝕の改善効果から検討した報告もある⁴¹⁾。

電解めっきしたクロム層に窒素あるいはアルゴンを注入し、硬度、摩耗、およびアノード溶解に及ぼす注入効果を調べた寺島らの報告がある⁴²⁾。窒素注入は、硬度の増加、耐摩耗性の向上、アノード溶解の抑制効果を示し、アルゴン注入との比較から、これらの効果をクロム窒化物の生成の影響と見なしている。

銅および銀基板へのイオン注入を行い、電気接点材料の耐食性改善を目的とした研究がある。40 keV の B⁺ を $5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$ ions/cm² 注入し、種々の腐食性気体および湿潤大気中での腐食を主に顕微鏡観察し、接触抵抗や、ピッカース硬度の変化などを調べている。その結果、注入により、H₂S や SO₂ 中での硫化が低減し、接触抵抗の増加は許容範囲内で、アニールも有効であった。しかし、湿潤大気や、高温大気中での防食効果は明瞭ではないと報告している⁴³⁾。

電極触媒活性や、水素ぜい性との関連から、金属と水素の親和性、すなわち、金属表面層での水素吸蔵効果や、水素透過性に関する研究もある⁴⁴⁾。これらの改質は金属に化学的機能性を付与する手段としてイオン注入法の高制御性を生かす方向としても興味あるテーマと考えられるが、まだ研究例は少ない。

4. お わ り に

以上、金属材料の表層改質法としてのイオン注入の応用を概観したが、このほかに炭素材の表層改質を試みた研究がある^{1c), 45), 46)}。炭素材は、化学的に安定な電極材料としての用途が多く、イオン注入によって電気化学的性質を制御することは重要な課題である。また、イオン注入による有機高分子材料の改質も試みられており^{1c)}、多量注入においては表層の炭化が起こり、特色ある電極材料となる可能性がある。

また近年、金属材料へ 10^{17} ions/cm² 以上の非金属元素を高濃度注入することが種々試みられ、表層中の金属元素：非金属元素比が化学量論的比率を越す条件での緒現象が注目され始めている。これらの条件では、新化学組成や、特殊な結晶生成、アモルファス化、さらには、ストレスによる超高圧縮状態の物質生成など、種々の新物性が発現する可能性がある。耐食性あるいは電極材料等に関してもこれらの新物質に注目し、評価する研究が今後とも続けられよう。

(1988-5-9 受理)

文 献

- 1) イオン注入法を用いた材料の表層改質技術についてまとめた成書として次のものがある
- 1a) G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, and J.

Stephen; "Ion Implantation" (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1973)

- 1b) J.K. Hirvonen ed.; "Ion Implantation", in "Treatise on Material Science and Technology (18)" (Academic Press, New York, 1980)
- 1c) 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉 監修; イオン注入表層改質技術 (サイエンスフォーラム, 1987)
- 2) V. Ashworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter and T.C. Wellington; *Corros. Sci.*, **16**, 393 (1976)
- 3) V. Ashworth, D. Baxter, W.A. Grant and R.P.M. Procter; *Corros. Sci.*, **16**, 775 (1976)
- 4) V. Ashworth, D. Baxter, W.A. Grant and R.P.M. Procter; *Corros. Sci.*, **17**, 947 (1977)
- 5) V. Ashworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter and E.J. Wright; *Corros. Sci.*, **18**, 681 (1978)
- 6) V. Ashworth and R.P.M. Procter; "The Application of Ion Implantation to Aqueous Corrosion", in "Treatise on Material Science and Technology (18)", pp. 175-256 (Academic Press, New York, 1980)
- 7) G.K. Wolf; "Chemical Effects on Ion Bombardment", "Topics in Current Chemistry, 85", ed. by M.J.S. Dewar et al., pp. 1-88, (Springer-Verlag, Heidelberg, 1979)
- 8) G.K. Wolf; "Chemical Properties of Ion Implanted Materials", in "Treatise on Material Science and Technology (18)", pp. 373-414 (Academic Press, New York, 1980)
- 9) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, H. Hayashi, S. Namba and K. Yoshida; *Surface Sci.*, **86**, 257 (1979)
- 10) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki; *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183**, 1009 (1981)
- 11) 高橋勝緒, 岡部芳雄, 岩木正哉; 日本化学会誌, **1983**, 784 (1983)
- 12) 高橋勝緒; 金属表面技術, **34**, 198 (1983)
- 13) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi and K. Yoshida; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L165 (1983)
- 14) B.S. Covino Jr., B.D. Sartwell and P.B. Needham Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 366 (1978)
- 15) B.S. Covino Jr., P.B. Needham Jr. and G.R. Conner; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 370 (1978)
- 16) P.L. Bonora and G. Cerisola; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 283 (1985)
- 17) P.L. Bonora; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 253 (1985)
- 18) 岡部芳雄, 高橋勝緒, 岩木正哉; 電気化学, **49**, 539 (1981)
- 19) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, S. Namba and K. Yoshida; *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 7/8**, 184 (1985)
- 20) 岡部芳雄, 高橋勝緒, 岩木正哉; 日本化学会誌, **1985**, 1087 (1985)
- 21) H. Ferber and G.K. Wolf; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 261 (1985)
- 22) J.H. Kim, W.B. Carter, R.F. Hochman and E.J. Meletis; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 297 (1985)
- 23) Y. Okabe, M. Iwaki and K. Takahashi; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 143 (1987)
- 24) J.S. Colligon; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 67 (1985)
- 25) M. Iwaki, Y. Okabe, K. Takahashi and K. Yoshida; *Nucl. Instrum. Methods*, **209/210**, 941 (1983)
- 26) A. Erdemir, W.B. Carter, R.F. Hofman; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 89 (1985)
- 27) H. Kasten and G.K. Wolf; *Electrochim. Acta*, **25**, 1581 (1980)

- 28) G.K. Wolf ; *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183**, 875(1981)
 29) K. Zucholl and G.K. Wolf ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 327 (1985)
 30) G. Dearnaley ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 139 (1985)
 31) M. Iwaki, T. Fujihana and K. Okitaka ; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 211 (1987)
 32) M. Iwaki ; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 263 (1987)
 33) S. Ohira and M. Iwaki ; *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 21**, 588 (1987)
 34) S. Ohira and M. Iwaki ; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 143 (1985)
 35) A.H. Al-Saffar, V. Ashworth, W.A. Grant, and R.P.M. Procter ; *Corros. Sci.*, **18**, 687 (1978)
 36) A.H. Al-Saffar, V. Ashworth, A.K.O. Bairamov, D.J. Chivers, W.A. Grant and R.P.M. Procter ; *Corros. Sci.*, **20**, 127 (1980)
 37) S. Akavipat and B.E. Hale ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 311 (1985)
 38) G.H. Gleaves, G. Dearnaly, and R.A. Collins ; *J. Phys. F: Metal Phys.*, **7**, 2031 (1977)
 39) P. Munn and G.K. Wolf ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 303 (1985)
 40) R. Wang and J.L. Brimhall ; "Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials" (Materials Res. Soc. Symposia Proceedings, Vol. 27), pp.729-734 (North-Holland, Amsterdam, 1984)
 41) J.M. Williams, G.M. Beardskey, R.A. Buchanan and R.K. Bacon ; "Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials" (Materials Res. Soc. Symposia Proceedings, Vol. 27), pp.735-740 (North-Holland, Amsterdam, 1984)
 42) K. Terashima, T. Minegishi, M. Iwaki and K. Kawasima ; *Mater. Sci. Eng.*, **90**, 229 (1985)
 43) O. Henricken, E. Johanson A. Johansen and L. Sarholt-Kristensen ; *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 19/20**, 253 (1987)
 44) G. Frech, G. Reiss, and G.K. Wolf ; *Mater. Sci. Eng.*, **69**, 419 (1985)
 45) M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi and H. Sakairi ; *Nucl. Instrum. Methods*, **209/210**, 1129 (1983)
 46) 高橋勝緒, 吉田和夫, 岩木正哉 ; 日本化学会誌, **1985**, 1055 (1985)

用語解説

チャンネルング (Channeling)

単結晶のチャンネル軸に合わせてイオンを注入すると図1に示すような飛跡をとる。すなわちイオンは原子列に対して小さい角度で近づくとターゲット原子との間に働く反発力によって運動方向を少しずつ曲げられた図のような周期的な飛跡をとる。このように入射イオンがターゲット原子との衝突することなしに、かなり深くまで侵入することが出来る。このような現象をチャンネルング (Channeling) という。

図1 チャンネルングイオンの運動¹⁾

原子列との距離 r が、特定値より小さくなる
と、チャンネルングは持続できなくなる。

チャンネルングが起こるのは、注入イオンが持つ軸

に垂直な方向の運動エネルギーが原子列のポテンシャルエネルギーよりも小さく、原子列によるポテンシャルの谷間に閉じ込められるからである。チャンネルングを起こす臨界入射角 ψ は、入射イオンのエネルギーとチャンネル内のポテンシャルエネルギーとから計算できるが、入射エネルギー E が十分大きいとき $E^{-1/2}$ に、また E が小さいとき $E^{-1/4}$ にそれぞれ比例する。またイオンが侵入するにつれて、熱振動や格子欠陥によって原子衝突し、散乱を受けてチャンネル軸からはずれる。チャンネル軸からはずれていくことをデチャンネルング (Dechanneling) という。

文 献

- 1) 日本学術振興会第132委員会編；電子・イオンビームハンドブック (日刊工業新聞社, 1986)
- 2) 蒲生健二；半導体イオン注入技術 (産業図書, 1986)

(千葉工業大学 寺島慶一)