セラミックスへのイオン注入

日 置 辰 視*

Ion Implantation to Ceramics

Tatsumi HIOKI*

The structure of ion -implanted ceramics and the relationship of implantation to hardness, strength, resistance to cracking, friction and wear are reviewed. Ion beam modification of the interface of ceramics coated with metallic films, and its influence on adhesion, friction and wear characteristics are also described.

Key Words : Ion Implantation, Ceramics, Mechanical Property

1. は じ め に

セラミックスは、高硬度で耐熱性・耐食性に優れるなど、金属材料では得難い種々の特性を有している。このため、従来の材料では実現が困難な、たとえば、高温で作動するガスタービンエンジン¹⁾などの構成材料として大きな期待がかけられてきた。そして、近年、原料製造から成型加工に至るセラミックス製造技術に著しい進歩がみられ、ち密で高強度のセラミックス成型品が得られるようになった。これにより、現在、摺動部品、耐摩耗部品をはじめ、各種機械部品へのセラミックスの実用化が進みつつある。

セラミックスの機械的性質は、表面の状態に敏感である。たとえば、セラミックスの破壊は表面の傷が起点となって生じることが多い。また、セラミックスは“脆い”という大きな欠点を有しており、このため、硬いものと接触すると簡単に亀裂が発生し、破壊に至ることも多い。このような表面敏感性から、表面改質によってセラミックスの機械的性質をかなり改善できると期待される。表面改質によって改善が期待できる性質として、表層の靱性（耐亀裂性）、強度、摩擦・摩耗特性、耐食性などが挙げられる。イオン注入は、現状では厚さが高々数 100nm の表面改質法であるが、所望のセラミックス基板に、所望の元素を簡便に導入できるという大きな利点を有する。したがって、この方法はセラミックスの機械的性質と表層構造との関係を明らかにし、適切な表面処理法を探索する上で有力なものであろう。セラミック

スの機械的性質の改善を目的としたイオン注入の研究は、1980年代の初め頃より、いくつかのグループによって開始され^{2)~5)}、 Al_2O_3 ^{6)~8)}、 SiC ^{9)~11)}、 MgO ¹²⁾、 ZrO_2 ^{5), 13)~15)}、 TiB_2 ¹⁶⁾、 Si_3N_4 ¹⁷⁾などが対象材料として取り上げられてきた。これらの基板材料に、いろいろなイオンを注入した場合について、注入層の構造、および、硬度、靱性、強度、摩擦・摩耗特性などの機械的性質に対する影響が調べられている。また、金属薄膜を被覆したセラミックスにイオン注入を行い、機械的性質に対する影響を調べたものも多い^{18)~20)}。ここでは、これらの研究のいくつかを紹介する。

2. 注入層の構造

2.1 注入イオンと照射損傷の深さ方向分布

イオン注入によって、セラミックス基板中に所望の原子を導入することができるが、この方法には多量の照射欠陥の導入が伴う。注入イオンと照射損傷の深さ方向分布は、イオン注入による材料設計を行う場合もっとも基本的な情報である。注入イオンの分布を得る手段として、しばしば用いられるのは高速軽イオンビームを用いた表面層分析²¹⁾であり、ラザフォード後方散乱法や核反応法などがある。これらの方法は、基板が単結晶である場合には、照射損傷レベル（変位原子濃度）の深さ方向分布や注入イオンの占有する格子位置に関する情報を得る手段としても利用できる。図 1 は、イトリウム安定化ジルコニア単結晶に窒素イオン ($^{15}\text{N}^+$) を注入したときの、注入イオンと照射損傷の深さ方向分布を示したものである¹⁵⁾。注入イオンの分布は核反応分析 ($^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, $E_p=898 \text{ keV}$) より、変位原子濃度の分布は後方散乱チャネルリングスペクトルの測定より得られたものである。一方、注入イオンと照射損傷の分布は理論計算からも得られ、いくつかの計算機プログラムが開発されている²²⁾。

* 錦豊田中央研究所（〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41-1）
Toyota Central Res. & Develop. Labs., Inc. (41-1, Aza-Yokomichi, Oaza-Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

Fig. 1 Depth distributions of the implanted ion concentration and the displaced Zr atom concentration (normalized with the Zr atom concentration) for 14 mol% Y_2O_3 -stabilized zirconia implanted with 400keV $^{15}\text{N}^+$ ions at 1×10^{16} ions/cm 2 .

2.2 非晶質化

セラミックス基板に高エネルギーで入射したイオンは、基板原子との衝突を繰り返しつつ内部に侵入し、ついに静止する。散乱された基板原子はさらに他の基板原子と衝突し、衝突カスケードが形成される。したがって、1個の高エネルギーイオンの入射により、多数の基板原子が格子位置からはじき出され、多量のフレンケル欠陥が生成する。 Al_2O_3 などの氧化物中に形成される主な欠陥は、陽イオン空孔と陰イオン空孔、および格子間原子であるが、熱処理による欠陥の回復は、陽イオン副格子と陰イオン副格子とで異なることが知られている。たとえば、サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)に Cr^+ イオンを注入したのち、空气中1時間の等時熱処理を行った場合、Al副格子の照射損傷の回復は $\sim 800^\circ\text{C}$ で始まるが、O副格子の回復は $\sim 1000^\circ\text{C}$ で始まる²³⁾。

注入量の増大とともに照射欠陥が蓄積すると、転移やボイドなどの拡張欠陥が生成されるが、さらに高注入量では非晶質化することもある。基板を低温に保って注入する(低温注入)と、照射欠陥の消滅が起こりにくいために低い注入量でも非晶質化する場合が多い。表1に非晶質化に必要な最小注入量(D_c)を、基板と注入イオンのいくつかの組み合わせについて示す。サファイアに300 keVの Ni^+ イオンを注入した場合、100K注入では $D_c \geq 2 \times 10^{15}$ ions/cm 2 であるが、300K注入では $D_c \geq 2 \times 10^{17}$ ions/cm 2 であり、非晶質化には2けた大きな注入量が必要となる。注入イオンが照射欠陥を安定化する場合も非晶質化が起こりやすくなるが、この例として、サファイアに Zr^+ を注入した場合が知られている。また、表1からわかるように、MgOや Al_2O_3 などの比較

Table 1 Critical dose for amorphization.

Substrate	Ion	Implantation condition		D_c (ions/cm 2)	Ref.no.
		Energy (keV)	Temperature (K)		
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cr^+	280	77	2×10^{15}	30
	Cr^+	280	300	$> 10^{17}$	30
	Ni^+	300	100	2×10^{15}	8
	Ni^+	300	300	2×10^{17}	8
	Zr^+	280	300	4×10^{16}	30
$\alpha\text{-SiC}$	Y^+	300	300	6×10^{16}	7
	Cr^+	280	300	3×10^{14}	10
	Ar^+	800	300	5×10^{14}	29
	Ag^+	400	300	1×10^{14}	29
MgO	Ti^+	300	300	$\geq 8 \times 10^{16}$	12
ZrO_2	Ti^+	400	300	$\geq 4 \times 10^{16}$	14

的単純な構造のイオン結合性の強い材料は非晶質化しにくい、 SiC などの共有結合性材料は、常温注入でも容易に非晶質化する。

2.3 注入後の熱処理による構造変化

イオン注入したセラミックスを熱処理すると、照射欠陥の回復あるいは非晶質相の再結晶化が進む。それとともに、注入イオンと基板原子との反応も起きる。イオン注入によって表層が非晶質化したサファイアを熱処理するとエピタキシャル再結晶化が起きるが、この場合、非晶質相は最初に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変態し、次に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変態が起きることが知られている²⁴⁾。イオン注入と注入後の熱処理を併用することにより、セラミックス表層に多様な構造を形成できる。たとえば、サファイアに Cr^+ イオンを注入した場合、空气中で熱処理することにより、ほとんどすべてのCrがAl格子位置を置換した固溶状態が得られる²⁵⁾。一方、真空中で熱処理すると金属Cr粒子が析出した状態が得られる²⁵⁾。また、 Ni^+ や Co^+ イオンを注入して空气中で熱処理すると NiAl_2O_4 や CoAl_2O_4 が表層に形成される²⁵⁾。

2.4 イオン注入誘起残留応力

イオン注入表層には、表面に平行方向に2軸応力が誘起される。この応力は、一般に圧縮応力であり、照射欠陥の導入と注入イオンの詰め込みによって注入表層は膨張しようとするが、この膨張が基板によって拘束されているために生じる。この残留応力は、表面からの深さの関数であると考えられるが、片持ち梁の方法を用いて積分応力(応力を深さ方向に積分したもの)を測定することができる。図2は、サファイアに300 keV Ni^+ イオンを注入したときの積分応力(S)の注入量依存性である⁸⁾。100K注入では、 S は注入量とともに増大するが、非晶質化の臨界注入量(D_c)直下で最大となり、さらに注入すると急激な低下を示したのち飽和する。圧縮応力層の厚さが飛程に等しいと仮定して応力の大きさを見積ると、100K注入では最大9 GPaであり、300K注入では2 GPaである。この残留応力は、イオン注入セラミックスの機械的性質を決定する要因の一つであり、基板

Fig. 2 Integrated compressive stress as a function of ion dose for sapphire implanted with 300keV Ni^+ ions.

材料と注入イオンの種々の組み合わせについて測定報告がある^{(26)~(28)}。

3. 機械的性質

3.1 硬 度

硬度は、注入層の構造を比較的敏感に反映する。図3は、サファイアに 300 keV Ni^+ イオンを注入したときの硬度の注入量依存性である⁽²⁹⁾。注入量 (D) が $D < D_c$ の範囲では硬度は注入量とともに増大するが、非晶質化すると硬度の低下がみられる。非晶質相の硬度は未注入サファイアの約1/2である⁽³⁰⁾。このような硬度の注入量変化のパターンは、SiCのような共有結合性の材料においてもみられる⁽²⁹⁾。 $D < D_c$ における硬度増大の要因として、①照射欠陥の導入による硬化と②注入原子の固溶あるいは析出による硬化が挙げられる⁽³⁰⁾。

熱処理による表層構造の変化も硬度に敏感に反映される。一例として、図4に、サファイアに Ti^+ イオンを注入したのち、空气中1150℃で等温熱処理を行ったときの硬度の処理時間変化を示す⁽³¹⁾。注入したままの状態では、

Fig. 3 Hardness as a function of ion dose for sapphire implanted with 300keV Ni^+ ions.

Fig. 4 Variation of hardness with annealing time at 1150 °C for sapphire implanted with 300 keV Ti^+ ions at a dose of 3.4×10^{16} ions/cm². The shaded area represents the unimplanted hardness.

は、硬度は未注入サファイアの約1.5倍であるが、これは照射硬化と固溶硬化に帰せられる。処理時間とともに、欠陥の回復と注入イオンの再分布が起こり、硬度の低下をきたすが、~2時間で急激な再硬化がみられる。これは TiO_2 微粒子の析出による硬化と考えられる。さらに処理時間が長くなると再び硬度が低下するが、これは析出粒子の粗大化に伴い析出硬化が弱められることによると考えられる⁽³¹⁾。

3.2 耐亀裂性

イオン注入表層の耐亀裂性の評価は、ビッカース圧子を圧入したり、ダイヤモンドの針で表面を引っかくことにより行われている⁽³²⁾。微小圧子圧入破壊法⁽³³⁾を用いて、イオン注入表面層の破壊靱性 (K_{IC}) を評価すると、数10%におよぶ増大がみられることが多い⁽³⁰⁾。このような K_{IC} 増大の要因として、①未注入とくらべ注入層の靱性が高いことや②注入によって誘起された表面圧縮応力が考えられるが、②の影響が大きいと思われる。

セラミックス表面にビッカース圧子を圧入すると、 K_{IC} 評価に使われるラジアル亀裂のほかに、表面に平行方向のラテラル亀裂の発生もみられる。イオン注入は、このラテラル亀裂の発生を抑制する効果を有することも知られている⁽⁷⁾。ラテラル亀裂の発生は、チップングによるセラミックス表層からの物質除去につながり、セラミックスのアブレシブ摩耗の主要な機構と考えられる。したがって、この効果は摩擦・摩耗特性の改善を考えるときに重要である。

3.3 摩擦・摩耗特性

イオン注入セラミックスの摩擦・摩耗特性は、ダイヤモンドの針を用いた引っかかり試験やダイヤモンドのピンを用いたピン・オン・ディスク試験によって評価されたものが多い。これらの試験からは、アブレシブ摩耗における耐摩耗性に関する知見が得られると考えられる。サファイアに Cr^+ イオンを注入して (280 keV, 1×10^{17} ions/cm²) 硬度を高めた表層をダイヤモンドの針で引っかくと、①引っかかり溝に沿って発生するラテラル亀裂の

数が注入によって著しく減少し、その結果、摩耗も著しく減少すること、②摩擦係数は20~30%増大することが報告されている³⁰⁾。①は、イオン注入によって誘起された圧縮応力の効果であると考えられ、②はイオン注入による硬度の増大と対応している。

引っ掻きによる、物質の除去、あるいは、溝の形成に必要な仕事量は、 TiB_2 焼結体について見積られており、 Ni^+ イオンを注入する ($1 \text{ MeV}, 1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) と、未注入のときの1.5倍ないし2.4倍になることが報告されている³⁰⁾。仕事量は、溝の断面積と接線方向の力とから計算される。多結晶試料では、摩耗は主として粒界亀裂の発生によって起こると考えられるが、イオン注入は、この粒界亀裂の発生を抑制する。実際、電子顕微鏡を用いて、引っかき溝近傍を観察すると、未注入試料では多量の粒界亀裂が発生し、粒子が欠落している箇所も多くみられるが、注入試料では粒界亀裂も欠落粒子もみられない³⁰⁾。

サファイアのディスク状試料に77Kで Al^+ と O^+ イオンを二重注入して厚さ155 nmの非晶質層を形成し、ダイヤモンドのピンと摺動させると、0.04という低い摩擦係数が得られる³⁰⁾。この値は、未注入のときの1/6である。摺動条件は、荷重0.49N、ディスク回転数5 rpm、無潤滑、空気雰囲気である。また、5時間の摺動ののち、摩耗痕を観察すると、未注入表面では多数の深い亀裂が生成し、亀裂は摩耗痕内のみならず周辺にもおよんでいるが、イオン注入により非晶質化した表面では、まったく損傷がみられない³⁰⁾。荷重を0.98Nに高めると、非晶質層が局部的にはぎ取られた摩耗痕がみられるが、これ

以外の損傷はみられない³⁰⁾。

セラミックスと金属との摺動において、イオン注入によって著しい特性の向上がみられた例としてSiC焼結体と鋼材とを摺動させた場合が知られている³⁴⁾。図5は、SiCディスクに800 keV Ar^+ イオンを注入して表層を非晶質化し、SUJ 2鋼のピンと摺動させたときの摩擦係数 μ と摺動回数の関係を示したものである³⁴⁾。イオン注入により、① μ が0.6から0.15に低下する、② μ の変動も小さくなる、③ $\mu=0.15$ の滑らかな摺動状態は、 1×10^6 回以上持続する、④ピンの摩耗は、未注入ディスクとの摺動時の1/5程度に減少することが報告されている³⁴⁾。

3.4 曲げ強度

イオン注入が曲げ強度に与える影響は、 Al_2O_3 、SiC、 ZrO_2 などについて調べられており、10~60%の強度の増加が報告されている³⁵⁾。図6は、その一例であり、 α - Al_2O_3 の単結晶 ($1 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) と焼結体 ($3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$) に対する結果を示したものである⁴⁾。単結晶で最大60%、焼結体では最大15%の強度の増加がみられる。この強度増加は、イオン注入によって誘起された表面の残留圧縮応力に起因すると考えられている。表層に圧縮応力を発生させることは、セラミックスの強化に有用であり、化学処理、熱処理、コーティングなどの方法が知られている。強化の程度は、応力層の厚さが大きいほど、また、応力が大きいほど大きい。イオン注入によって誘起される圧縮応力は、10 GPa にもおよぶ大きなものであるが、圧縮応力層の厚さは高々数100 nm であり、強度を決定している傷の寸法 (おそらく1~100 μm) にくらべ、きわめて小さい。このため誘起される圧縮応力の大きさにくらべ、強度の増加が小さ

Fig. 5 Friction coefficient as a function of sliding cycles for SiC disk in sliding contact with SUJ 2 steel pin.

(a) disk ; unimplanted, load ; 9.2 N, (b) disk ; implanted with 800keV Ar^+ at $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$, load ; 2.2 N, (c) disk ; implanted with 800 keV Ar^+ at $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$, load ; 9.2N.

Fig. 6 Flexural strength σ_f of Al_2O_3 as a function of ion dose.

いものと思われる。イオンのエネルギーを高めて、圧縮応力層の厚さを $10\ \mu\text{m}$ 程度にできるならば、イオン注入はセラミックスの局所強化法として有力なものになり得ると思われる。

4. 界面の改質

4.1 接着力の向上と接合への応用

イオン注入は、界面の改質手段としても有用である。その一例として、金属/セラミックス界面の接着力の向上がある。これは界面での原子混合（イオンミキシング）や界面に注入された不純物原子の化学的性質を利用するものである。セラミックスは、実用上は金属と接合させて使用する場合が多い。接合方法としてボルト締め、焼きばめなどの機械的接合、ロウ付け、拡散接合などの化学的接合がある。イオン注入を利用したバルク金属とセラミックスの接合は、まずセラミックスを金属薄膜で被覆し、イオン注入によって界面の接着力を高めたのち、この金属薄膜を介して金属バルクにロウ付けやはんだ付けすることにより行う。図7は、このような方法で作成した Si_3N_4 の板と鋳鉄の板との十字型接合体の接着力を引っ張り試験により評価したものである³⁶⁾。接合は、 $300\ \text{nm}$ の Ti 薄膜を被覆した Si_3N_4 の板に $175\ \text{keV}$ の N^+ イオンを注入し、さらに $100\ \text{nm}$ の Fe を蒸着したのち、これと鋳鉄の板とを、Pb-Sn はんだを用いてはんだ付けして行っている。注入量 $5 \times 10^{16}\ \text{ions/cm}^2$ 以上では、破断は Ti/ Si_3N_4 界面ではなく、はんだ付け部で生じるようになる。この例に示されるように、良好な接着力を得るには、あるしきい値以上の注入量が必要である。しきい注入量は、金属とセラミックスの種々の組み合わせについて得られている³⁷⁾。

4.2 金属薄膜を被覆したセラミックスの摩擦・摩耗特性

セラミックス表面にダイヤモンドの針を押しつけて引っかけると、引っかけ溝に沿って多数の亀裂が発生してい

Fig. 7 Adhesive strength σ_p between the Ti film and Si_3N_4 ceramics as a function of N^+ ion dose.

Fig. 8 Cross-sectional profiles of wear tracks after the 40 h tests under loads of 200, 500, 1000 gf.

るのがみられる。亀裂を発生させるのに必要な最小荷重は、セラミックスにあらかじめ金属薄膜を被覆しておくとかかなり増大し、被覆ののちイオン注入処理をほどこすとさらに増大することが報告されている³⁸⁾。このような効果は、摩擦・摩耗特性にも反映されと考えられる。図8は、ピン・オン・ディスク試験機を用いて、ダイヤモンドのピンと SiC 焼結体ディスク、あるいは、これに Nb 薄膜を被覆したものとを摺動させたときの、ディスクの摩耗痕のプロファイルを示したものである²⁰⁾。Nb 薄膜を被覆したのち、さらに Ar^+ イオンを界面付近に注入すると、40時間 (2×10^5 サイクル) の試験では摩耗は認められなくなる。この場合、図8にみられるように摩耗痕プロファイルは、むしろ凸状の表面を示しているが、これは、Nb 薄膜の塑性変形による皺の形成や Nb 薄膜の破断による盛り上がりによるものと考えられる。摩擦係数は、SiC では ~ 0.08 であるが、Nb 薄膜を被覆した SiC では、イオン注入の有無によらず約 0.045 である。このような現象のみられる理由として、ピンの摺動に伴って発生するセラミックス表層の引っ張り応力が、塑性を有する金属薄膜の存在とイオン注入によって発生する圧縮応力とによって、かなり弱められることが考えられる²⁰⁾。

5. む す び

イオン注入セラミックスの表層構造と機械的性質について概説した。イオン注入により、1) 表層の硬度を広範囲に制御できること、2) 表層の耐亀裂性が向上すること、3) 曲げ強度が増大すること、4) アブレシブ摩耗における

耐摩耗性が向上すること, 5) 摩擦係数の低減がみられることがあること, 6) 金属薄膜とセラミックス基板界面の接着力が増大すること, などが明らかになった。イオン注入の研究から得られるこのような知見は, セラミックスの表面処理一般の研究にとっても有用であろう。

セラミックスへのイオン注入の研究は, 始まってからまだ日が浅く, データの蓄積が少ない。今後さらに広範な研究が必要であろう。特に, 高温環境下での特性評価が望まれる。また, イオン注入改質層が薄いことを考えた場合, コーティングを併用することも必要であろう。本解説では, そのような研究の一例も示した。同じ意味で, より高いエネルギー (MeV 以上) の, 大電流金属イオン注入装置の開発が望まれる。

(1988-5-18 受理)

文 献

- 1) 上垣外修己; セラミックスエンジン, p.105 (丸善, 1987)
- 2) S.G. Roberts and T.F. Page ; Ion Implantation into Metals (Edited by V. Ashworth, W.A. Grant and R.P.M. Proctor), p.135 (Pergamon, Oxford, 1982)
- 3) C. J. McHargue, H. Naramoto, B.R. Appleton, C.W. White and J.M. Williams ; *Proc. Mater. Res. Soc.*, **7**, 147 (1982)
- 4) T. Hioki, A. Itoh, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 1099 (1984)
- 5) K.O. Legg, J.K. Cockran, H.F. Solnick-Legg and X.L. Mann ; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B7/8**, 535 (1985)
- 6) C.J. McHargue and C.S. Yust ; *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 117 (1984)
- 7) P.J. Burnett and T.F. Page ; *J. Mater. Sci.*, **19**, 3524 (1984)
- 8) T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci.*, **21**, 1321 (1986)
- 9) S.G. Roberts and T.F. Page ; *J. Mater. Sci.*, **21**, 457 (1986)
- 10) J.M. Williams, C.J. McHargue and B.R. Appleton ; *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 317 (1983)
- 11) T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *Proc. 9th Symp. on ISIAT'85* (Edited by T. Takagi), p.489 (Ionics, Tokyo, 1985)
- 12) P.J. Burnett and T.F. Page ; *Proc. Mater. Res. Soc.*, **27**, 401 (1984)
- 13) H. Hasegawa, T. Hioki and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1092 (1985)
- 14) P.J. Burnett and T.F. Page ; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1393 (1986)
- 15) T. Hioki, H. Hasegawa, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III* (Am. Ceram. Soc., in Press)
- 16) C.J. McHargue, C.S. Yust, P. Angelini, P.S. Sklad and M. B. Lewis ; *Science of Hard Materials II* (Edited by C. Brooks and F. Almond), p. 803 (Adam Hilger, Bristol, 1986)
- 17) I.L. Singer ; *Surf. Coat. and Tech.*, **33**, 487 (1987)
- 18) S. Noda, H. Doi, T. Hioki and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 523 (1985)
- 19) J. Lankford, W. Wei and R. Kossowsky ; *J. Mater. Sci.*, **22**, 2069 (1987)
- 20) M. Kohzaki, S. Noda, H. Doi and O. Kamigaito ; *Mater. Lett.*, **6**, 64 (1987)
- 21) J.F. Ziegler ; *New Uses of Ion Accelerators* (Plenum, New York, 1975)
- 22) Y. Kido and J. Kawamoto ; *J. Appl. Phys.*, **58**, 3377 (1985)
- 23) H. Naramoto, C.W. White, J.M. Williams, C.J. McHargue, O.W. Holland, M.M. Abraham and B.R. Appleton ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 683 (1983)
- 24) C.W. White, P.S. Sklad, L.A. Boatner, G.C. Farlow, C.J. McHargue, B.C. Sales, and M.J. Aziz ; *Proc. Mat. Res. Soc.*, **60**, 337 (1986)
- 25) M. Ohkubo, T. Hioki and J. Kawamoto ; *J. Appl. Phys.*, **60**, 1325 (1986)
- 26) G.B. Kreft, E.P. EerNisse ; *J. Appl. Phys.*, **49**, 2725 (1978)
- 27) G.B. Kreft ; *J. Vac. Sci. Tech.*, **14**, 533 (1977)
- 28) P.J. Burnett and T.F. Page ; *J. Mater. Sci.*, **20**, 4624 (1985)
- 29) T. Hioki ; *Proc. 10th Symp. on ISIAT '86* (Edited by T. Takagi), p.547 (Ionics, Tokyo, 1986)
- 30) C.J. McHargue ; *Ion Beam Modification of Insulators*, p.223 (Elsevier, New York, 1987)
- 31) P.J. Burnett and T.F. Page ; *Deformation of Ceramic Materials* (Edited by R.E. Tressler and R.C. Bradt), p.669 (Plenum, New York, 1984)
- 32) S. Noda, H. Doi, T. Hioki and O. Kamigaito ; *J. Phys.*, **C1**, 147 (1986)
- 33) 新原皓一; セラミックス, **20**, 12 (1985)
- 34) 伊藤明生, 日置辰視, 川本淳一; 第3回イオン注入表層改質技術シンポジウム予稿集, p.7 (1987)
- 35) T. Hioki, A. Itoh, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B7/8**, 521 (1985)
- 36) S. Noda, H. Doi, N. Yamamoto, T. Hioki, J. Kawamoto and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 381 (1986)
- 37) J.E.E. Baglin ; *Ion Beam Modification of Insulators*, p.585 (Elsevier, New York, 1987)
- 38) S. Noda, H. Doi, T. Hioki and O. Kamigaito ; *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 523 (1985)