

イオンビームによるナノサイズ固体表面修飾

東北大・金研

永田 晋二, 土屋 文

京都工繊大・工芸科学

高廣 克己, 尾崎 孝一, 川面 澄

1. はじめに

固体表面に対して 10~70°傾けた方向（低角度）から数~数 100 keV 程度のイオンを照射すると、スパッタリング（スパッタ浸食）と構成原子の表面拡散により、ナノメートル周期のリップル（ナノリップル）が形成されることが知られている。本研究では次の 3 つの観点からナノリップル形成および表面構造変化を研究する。

(1)ダイヤモンド表面のナノリップル

ダイヤモンドは優れた電子電界放出特性を有するため、電子放出源として期待されている。本研究では、通常のダイヤモンドに比べて低い電界で電子放出可能となる電子放出源を作製することを目的として、ダイヤモンド表面にナノリップルを形成する。高配向性熱分解黒鉛（HOPG）表面のナノリップル形成に関しては、数多くの報告例があるが、ダイヤモンド表面に関するものは極めて少ない。本研究では、ダイヤモンド表面にナノリップルを形成するための最適条件を見出す。また 2005 年、窒素イオンを注入したダイヤモンドの電子電界放出特性が極めて優れていることが見出された[J. J. Li et al. *Appl. Phys. A* **81**, 357 (2005)]。そこで、ダイヤモンドに窒素イオンを低角度で照射し、表面窒化物ナノリップルの形成を試みる。

(2)ダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル

2001 年米国 IBM のグループ[IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001), IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001)]は、液晶の基板であるダイヤモンドライクカーボンに低エネルギーアルゴンイオンを低角度で照射し、液晶の配向を制御することに成功した。これは実用上極めて重要な研究成果ではあるが、未だその機構の解明には至っていない。本研究では、低エネルギーイオン照射によるダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル形成に着目し、その観点から液晶配向機構を議論する。

(3)周期的ナノリップル上への金属ナノ粒子の低次元配列

ナノテクノロジー・ナノサイエンスの発展においては、ナノ粒子の配列を制御することが必須である。2006 年、集束イオンビームと熱処理による Ag ナノ粒子の規則的 2 次元配列が報告されている[P. Sharma et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163110 (2006)]。本研究では、さらに簡便な方法（通常のイオンビームを用いる方法）で、周期的ナノリップルを利用した金属ナノ粒子の低次元配列化を試みる。

2. 研究経過

平成 18 年度は、12 月にワークショップ「イオンビームを用いた高機能材料の創製」を開催し、2 日間で 20 件の発表があった。また、ワークショップ開催とともに、四電研究室所有の低エネルギーイオンビーム装置を用いて、炭素（高配向性熱分解黒鉛 HOPG およびダイヤモンド）基板上に形成された周期的ナノリップル構造に関する研究を行い、リップル構造の炭素同素体効果を見出した。

平成 19 年度は、炭素表面のリップル形成機構を解明する目的で、HOPG とダイヤモンドに対して、広いエネルギー範囲でイオン照射を行い、表面形態変化と構造について、両試料間の相違性・類似性を検討した。

3. 研究成果

10~200 keV Xe⁺イオンを表面法線に対して60°の方向から照射した。照射量は 2×10^{17} cm⁻²とした。イオン照射前後の表面形態を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。また、表面構造を Ar⁺レーザーラマン散乱分光および電子エネルギー損失分光 (EELS) で調べた。

Fig. 1 は、照射エネルギー10 keV (上側) および 200 keV (下側) の結果である。HOPG とダイヤモンドでは、リップル波長および振幅が大きく異なる。

ラマン散乱分光と計算機シミュレーションの結果から、Xe⁺イオン照射 HOPG およびダイヤモンドの最表面は、非晶質炭素が形成しているものと考えられる。これまで、イオン照射で形成される非晶質炭素構造は、照射前の炭素の種類に依らずほぼ同一であるとされている。実際、電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いて、ダイヤモンドや HOPG など種々の炭素材料に対して、イオン照射後の非晶質炭素の原子密度を測定した結果、ほぼ同一の値となった。これは、非晶質炭素構造の類似性を示す。

Fig. 2 は、リップル振幅の Xe⁺イオンエネルギー依存性をプロットしたグラフである。図のように、ダイヤモンド表面上に形成されるリップル振幅のエネルギー依存性は、スパッタ収率のエネルギー依存性と同様な傾向を示した。一方、HOPG の場合、リップル振幅がエネルギーに対して、ほぼ直線的に増加した。このような直線的な増加は、従来のリップル形成モデルでは説明することはできず、HOPG のスパッタ浸食の特異性が示唆される。

4. まとめ

HOPG とダイヤモンドでは、イオン照射表面はほぼ同一構造の非晶質炭素であるが、形成されるリップル構造は大きく異なる。これは、HOPG のスパッタ浸食の特異性に起因するものと考えられる。

5. 発表 (投稿) 論文

“Morphological change of carbon surfaces by sputter erosion”

K. Takahiro et al., Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B **256**, 378 (2007).

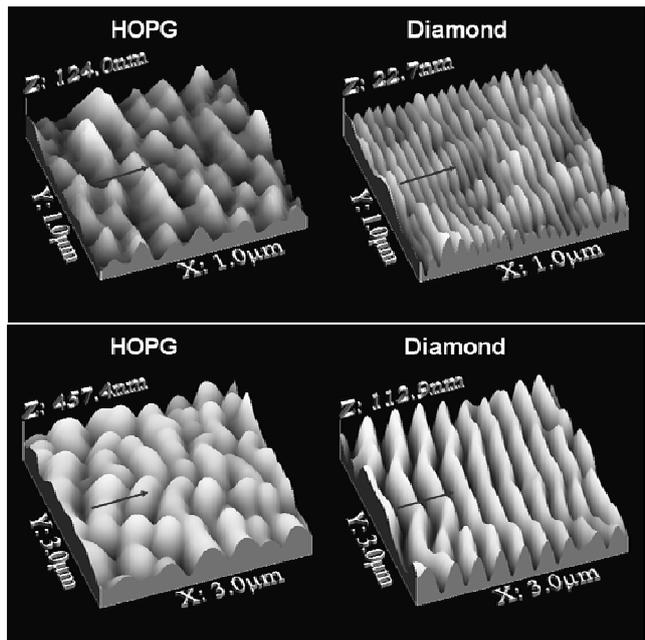


Fig. 1 AFM images of Xe⁺-irradiated HOPG and diamond. Energies of Xe⁺ are 10 keV (upper panel) and 200 keV (lower panel).

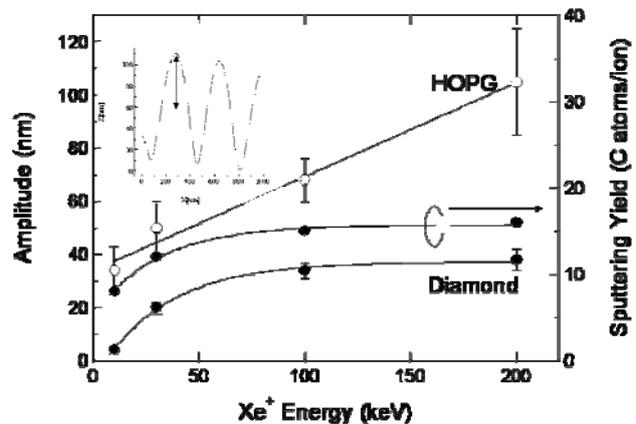


Fig. 2 Ripple amplitudes as a function of Xe⁺ energy. Xe⁺ energy dependence of sputtering yield is also shown for comparison.

核融合炉用バナジウム合金の液体金属環境下における機械特性変化

核融合科学研究所 室賀健夫、西村新、長坂琢也、田中照也、徐祺
 東北大学金属材料研究所 佐藤裕樹、松井秀樹

1. はじめに

バナジウム合金は低放射化特性、高温強度特性及び照射特性に優れることから、核融合炉ブランケット構造材料として期待されている。バナジウム合金を用いた先進ブランケットではエネルギー変換効率を大きくするため、液体金属リチウム (Li) を冷却材に用いている。このような液体Li環境下では、炭素、窒素、酸素などの不純物の移動が液体金属とバナジウム合金との間で起こり、その変化量は無視できないレベルである。このような液体金属中での不純物移行とそれに伴う組織・強度・照射特性変化の機構を解明することが本研究の目的である。

2. 実験方法

高純度低放射化バナジウム合金の共通材料 NIFS-HEAT-2 を試料として用いた。0.25 (厚さ) × 5 (幅) × 25 (長さ) mm の板状試験片を 973 K または 1073 K の液体 Li に 250~2000 hr 浸漬した。表 1 に液体 Li 浸漬前後の不純物濃度を示す。浸漬後の試験片から、微小引張型試験片 (0.25 × 4 × 16 mm) を打ち抜き、引張試験片、クリープ試験片とした。残材で化学分析を行った。引張試験におけるクロスヘッドスピードは 0.2 m/min (初期歪速度 6.7×10^{-4} /s)、試験温度は室温~1073 K である。クリープ試験の荷重は 90-230 MPa、試験温度は 1073 K である。引張試験、クリープ試験ともに真空中 (真空度 10^{-4} Pa 以上) で行った。

3. 研究成果

表 1 に液体 Li 浸漬前後の不純物濃度を示す。浸漬試験ごとに使用した Li の純度が異なったためバッチの ID も示した。Li のバッチが異なるとバナジウム合金の不純物濃度変化も異なったが、全体として図 1 に示すような傾向が得られた。浸漬温度 973 K, 1073 K とともに数 100 から 1000 wppm 以上の非常に大きな C, N 混入が起こった。O 濃度は 973 K では低下しなかったが、1073 K では半分以下まで低下した。図 2 に 1073 K で Li 浸漬したバナジウム合金の引張強度、全伸びの温度依存性を示す。C, N, O はバナジウムにおいて浸入型に固溶した場合、顕著な固溶硬化を示す。しかし、本研究では大きな C, N 混入にもかかわらず、試験温度室温、773 K では強度の上昇は見られず、むしろ 973, 1073 K の高温で O 濃度低下によると考えられる強度低下の影響が強いことが明らかとなった。一方、伸びは Li 浸漬により低下するものの、全ての条件において一樣伸びで 6.5%、全伸びで 13% 以上であった。これは構造材料としては十分な値であり、バナジウム合金と液体リチウムの良好な共存性が示された。

表 1 液体 Li 浸漬したバナジウム合金の不純物濃度
 ($t_{Li} = 0$ hr が浸漬前、 $t_{Li} > 0$ hr が浸漬後の濃度)

Exposure temperature, T_{Li} / K	Exposure time, t_{Li} / hr	C, C_C / wppm	N, C_N / wppm	O, C_O / wppm	Li batch ID
	0	62	84	158	
973	255	142	342	142	#5
	499	280	1000	171	#6
1073	260	238	884	51	#2
	428	130	143	66	#1
	943	477	2273	29	#2
	1443	505	2317	79	#3
	1963	797	3420	47	#4

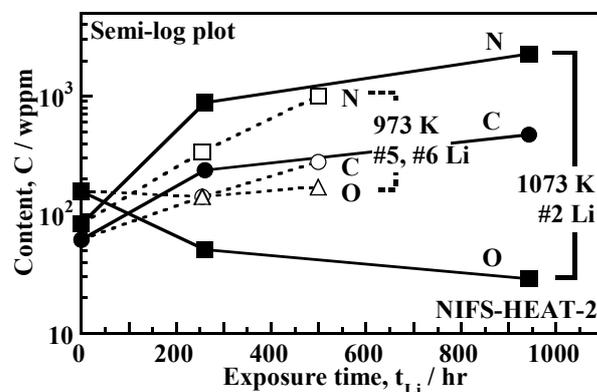


図 1 Li 浸漬による不純物濃度変化

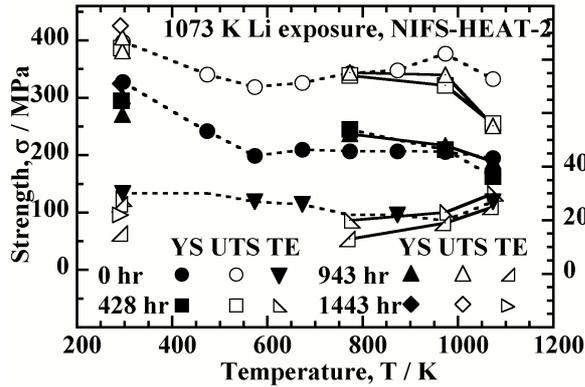


図 2 Li 浸漬前後の引張特性

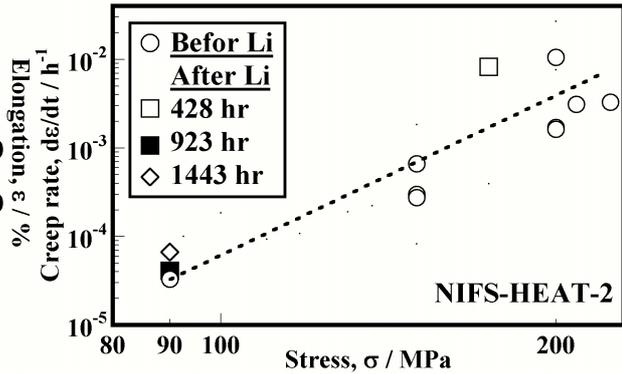


図 3 Li 浸漬による最小クリープ速度の変化

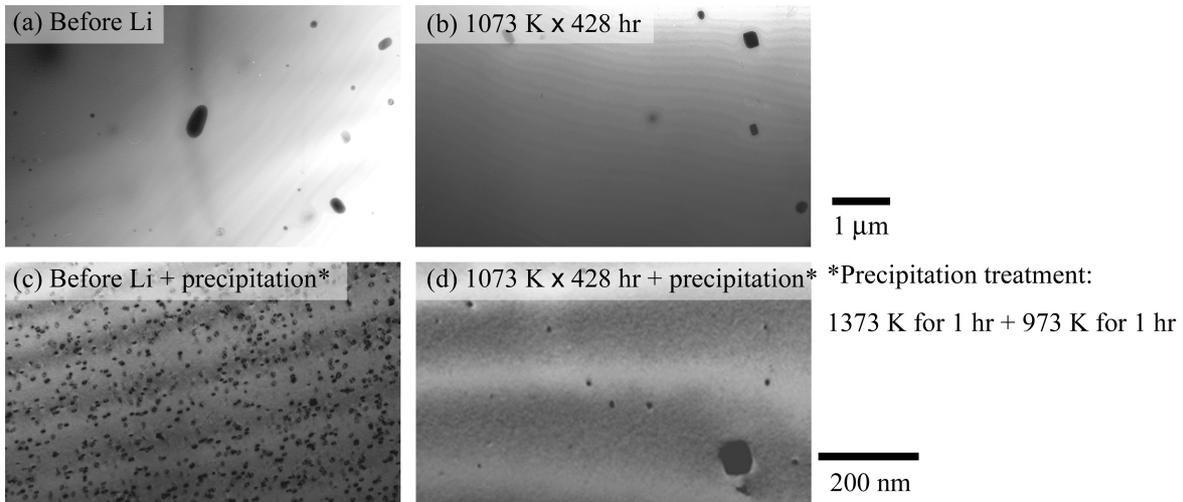


図 4(a), (b) Li 浸漬前後の微細組織変化、及び(c), (d)析出処理後の微細組織

図 3 では、最小クリープ速度の荷重依存性を示す。図 2 で示した $t_{Li} = 428$ h の試料は、Li 浸漬前に比較してクリープ速度が増加しているが、 $t_{Li} = 943$ h, 1443 h の試料は同様に酸素濃度が低下しているにもかかわらず、クリープ速度の上昇の程度は小さい。表 1 より、これらの試料では 2000 wppm 以上の窒素混入があることから、窒素濃度上昇とそれによる Ti-C-N 型析出物の形成は、引張強度には影響が小さかったが、クリープ強度には寄与する可能性がある。

図 4 (a), (b) に Li 浸漬前後 ($t_{Li} = 428$ h) の微細組織観察結果を示す。微細組織では 100 nm 程度の微細な Ti-C-O 析出物と、1 μm 以上の粗大な Ti-C-N 型析出物が観察された。比較的数字密度が大きく、より強度に寄与する可能性が高いのは Ti-C-O 析出物である。この Ti-C-O 析出物を 1373 K 熱処理で分解し、さらに 973 K で均一に再析出させた場合の微細組織を(c), (d)に示す。Li 浸漬前の試料において、再析出した Ti-C-O 析出物の数密度は $2.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ であるのに対し、浸漬後の試料では $8.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ と一桁以上小さくなっていることが明らかとなった。このとき、再析出に寄与するのは、熱処理前の固溶酸素と Ti-C-O 析出物であり、Li 浸漬中の酸素除去によって、酸素による固溶硬化、析出硬化のいずれか、あるいは両方が低下したと考えられる。

4. まとめ

液体 Li 浸漬により、バナジウム合金中の酸素濃度は低下するが、窒素、炭素濃度は増加した。Li 浸漬中の酸素除去によって、酸素による固溶硬化、析出硬化のいずれか、あるいは両方が低下した。これに伴って高温(1073 K)での引張強度低下と、クリープ速度の増加が起こっていると考えられる。窒素混入の大きな試料ではクリープ速度の上昇は小さく、窒素の寄与も明らかにする必要がある。