



## イオン注入による鉄鋼材料の表層改質

岩 木 正 哉\*

### Surface Modification of Steels by Ion Implantation

Masaya IWAKI

#### 1. はじめに

イオン化した粒子を加速して固体基板に照射するイオンビーム技術は、電子及びフォトンビーム技術と肩を並べ、現代科学技術の進展において重要な役割を果たしている。なかでも、イオン注入法は LSI 作成技術における半導体への不純物添加法として重要な役割を担っている。この方法を半導体以外の材料、なかんずく、金属の表層改質に利用することが 1970 年初頭から、欧米を中心に進められた<sup>1)2)</sup>。当時、我が国においても北田らによるイオン注入によるアルミニウムの表面硬化<sup>3)</sup>や高木らによる B 注入による鉄の表面硬化<sup>4)</sup>などが報告されている。しかし、これらの研究は諸般の事情により半導体産業で見られたほどの急速な進展は示さなかつた。しかし、近年のイオン注入装置・技術の発達、材料科学の進歩により固体材料の表層複合化や多機能化が要求され、イオン注入による表層改質法は再検討の段階に入っている<sup>5)</sup>。

イオン注入法とは、目的とする粒子をイオン化し、数 10 から数 100 kV で静電加速して、固体基板に添加する方法である。この加速された粒子が固体基板に照射されると、その粒子は固体基板に侵入しエネルギーを失って静止する。この粒子の強引な侵入のため基板表層には多量の照射損傷(格子欠陥)が発生する。また、侵入粒子のために固体表層の組成・化学結合も変化する。すなわち、それ自身固有の性質を持つ粒子の強引な侵入により、固体表層は新たな顔を示すようになる。したがって、イオン注入による表層改質法は表層組成変化と多量の格子欠陥の発生に伴う組成・化学結合・構造の制御法である。イオン注入装置と特色については文献 6) に譲る。

イオン注入法を鉄鋼材料へ応用すると物理・化学的性質における微視的变化には次のようなものが期待できる。

- (1) 金属イオン注入による準安定合金表層の形成。
- (2) 非金属イオン注入による準安定セラミックス表層及び埋込み層の形成。

(3) 他種金属及び非金属イオン注入によるセラミックス埋込み層の形成。

これらの微視的变化は巨視的变化を導く。すなわち、これらの表層合金化やセラミックス化から鉄鋼の表面硬度、耐摩耗性、耐食性、着色など表面・表層に係わる各種特性に変化をきたし、適当なイオン種、イオン注入条件を設定すればこれらの性質を改善・制御することができる。ここではイオン注入鉄鋼の組成、構造、化学結合、また、耐摩耗性、耐食性などを中心に論を進める。

#### 2. イオン注入プロセスと微視的改質

数 10 から数 100 kV に加速されたイオンが固体基板に照射されると、一部のイオンは反射されたり、侵入しても跳び出すものもあるが、侵入したほとんどのイオンがエネルギーを失って基板内に止まる。このイオンがエネルギーを失う過程は侵入イオンと基板原子との衝突により進行する。この衝突過程により固体基板表層には多数の格子欠陥が発生し、ある場合には表層は非晶質を示す。また、侵入粒子は表層組成を決める要因になり、更に、基板原子と結合し化合物を形成する場合もある。鉄鋼への金属イオン注入の場合、表層には新たな合金層が形成され、非金属イオン注入の場合セラミックス化が起こる。ここでは、Ti や N などをイオン注入した鉄鋼表層の組成、化学結合、構造について述べる。

##### 2.1 表層組成

イオン注入した粒子は、固体基板表層のある深さに最大濃度を示し、それを中心にガウス分布をする。この分布に関する理論は LINDHARD らによつて提案され(LSS 理論<sup>7)</sup>)、この古典的衝突理論で計算された分布と Si へ注入したイオンの実測分布とが良く一致することが示された<sup>8)</sup>。低炭素鋼へのイオン注入においても、低注入量の場合これらの計算で予測できる<sup>9)</sup>。しかし、表層合金作成のように注入原子が基板原子に対し最大原子濃度で数%から数 10% 必要とする場合二つの問題点が提起された。第一はスパッタリング効果で、第二のものは照射損傷と基板の温度上昇の相乗効果である。

スパッタリングは固体基板にイオンが照射された時に

昭和 60 年 5 月 8 日受付 (Received May 8, 1985) (依頼解説)

\* 理化学研究所 (The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1 Hirosawa Wako 351-01)

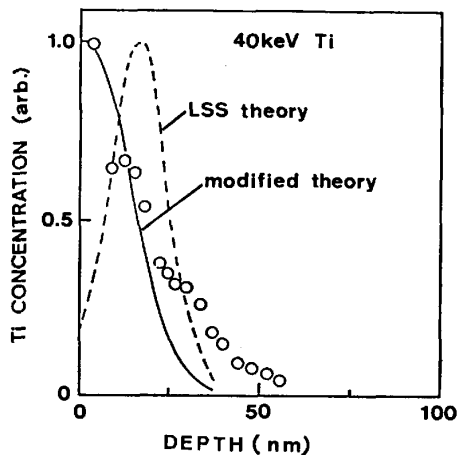


Fig. 1. Concentration profile of Ti implanted in pure iron with  $10^{17}$  Ti/cm<sup>2</sup> at 40 keV. Solid and dashed lines indicate the theoretical distributions including and excluding the sputtering effect, respectively.

本質的に起こる現象である。イオン注入に利用するエネルギーは数 10 keV 以上であるから、スパッタリング率は比較的小さい。このスパッタリングによる表面の削り取り効果はイオン注入量が小さいときは無視できるが、注入量が大きくなると注入イオン分布に影響する。

Fig. 1 に、純鉄へイオン注入した Ti の分布を示す<sup>10)</sup>。Ti のイオン注入は、40 keV、 $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> で行い、分布測定法は二次イオン質量分析法 (SIMS) である。図中の破線は LSS 理論から予測される分布を示す。実測した分布はガウス分布を示さず、最大濃度が最表面にあり、LSS 理論分布より大きくずれている。LSS 理論は衝突のみを考慮した飛程理論であり、イオン注入中に本質的に起こるスパッタリングによる削り取り効果を含んでいない。本来、イオン注入法は試料表面を削り取りながら粒子を添加する方法であり、注入中のスパッタリング効果を考慮すると、注入イオン分布は LSS 理論から予測されるようなガウス分布の積分形として示される。このスパッタリングを考慮した注入イオン分布の式は注入量が少ない場合や多量注入でもスパッタ率が小さい場合にはガウス分布で近似できる。

注入イオン自身によるスパッタリング効果を利用した二次イオン質量分析法で Ti イオン注入中の表面組成を測定した結果、注入イオンの表面濃度は LSS 理論より予測されるような注入量と正比例関係を示さなかつた<sup>11)</sup>。すなわち、注入イオンの表面濃度は注入量の増加により急激な増加を示し、多量注入で飽和する。このような現象は 90 keV の Cr を鉄へイオン注入した場合についても認められている<sup>12)</sup>。これはスパッタリング効果を考慮した注入イオン分布式から得られる表面濃度と注入量の関係と良い一致を示している。この表面濃度の飽和は注入イオンの最大濃度が注入基板の最表面にあるこ

とを示している。Fig. 1 中の実線はスパッタ率 2.5 として得られた理論分布であり、理論・実測両分布共最大濃度は最表面にある。

これまで得られた結果では鉄鋼材料へ鉄と同じ程度の Z 番号を持つ原子をイオン注入したときのスパッタ率は通常 2 から 3 である。エネルギーの高い (100 keV 以上) イオン注入では最大濃度が理論値よりも表面側に移動している。この移動量はスパッタされた深さの 1/2 であり、上述した分布は最大濃度深さの理論値の 2 倍以上がスパッタされたことを示している。したがって、鉄鋼材料表層に金属イオンを注入し、合金層を形成する場合にはスパッタリング効果を十分に考慮する必要がある。

また、Fig. 1 に示す注入イオン分布は注入イオンの深い侵入を示している。この原因はイオン注入によつて発生する照射損傷と温度上昇の相乗効果による増速拡散によるものである<sup>13)</sup>。この増速拡散効果は注入中の基板温度の上昇を抑えると抑止することができ<sup>14)</sup>、また、この現象が起こる場合、この効果を含めた分布式により注入イオン分布は予測できる。

一方、スパッタリング率が小さいイオン注入の場合、注入イオンの濃度は注入量の増加に正比例して増加する。Fig. 2 は純鉄へイオン注入した N の分布である<sup>15)</sup>。N の分布は注入量の低い場合はガウス分布を示すが、多量注入すると N の最大濃度は母材の濃度に到達し、その分布は台形状になる<sup>16)</sup>。また、しばしば注入した N の分布はガウス分布の表面側にサブピークを示す<sup>15)17)</sup>。このサブピークは注入中の基板温度が高くなれば顕著になり、この原因は格子欠陥や表面酸化物、窒化物の影響として考えられている。また、このサブピークは材質にも関係し Fe-Cr 合金よりも純鉄において認められやすい。すなわち、純鉄よりも実用鋼の方が N はガウス分布をしやすく、予測しやすい。

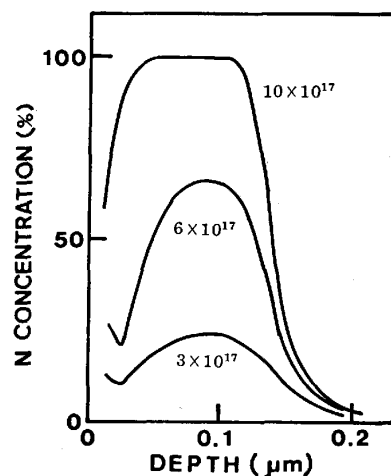


Fig. 2. Depth profiles of various doses of 75 keV nitrogen implanted in pure iron measured by means of SIMS.

これまでの実験結果では、鉄鋼へ注入したイオンの分布はスパッタリング効果や増速拡散効果によつて影響されるものの、イオン注入条件を押さえれば、再現性・制御性のよいものである。

## 2.2 注入イオンの化学結合および注入層の構造

鉄鋼へイオン注入したBやNは注入したままで、すなわち熱処理なしに容易に鉄と結合してほう化物や窒化物を形成する。すなわち、これらの化合物を形成しやすい元素の注入により鉄鋼表層にはセラミックス層あるいはセラミックス埋込み層が形成される。また、その注入層の構造はB注入の場合非晶質を示す場合もあるが、N注入の場合非晶質を示さない<sup>18)</sup>。非晶質を形成しやすい注入元素はAs, P, Ti などである。これまでの結果では固溶度の小さい元素の注入の場合非晶質層を形成する傾向がある。また、注入イオンの格子位置の研究では、注入量が低い場合、拡張ヒュームロザリー則が成立することが示された<sup>19)</sup>。

Ti を鉄鋼へイオン注入すると必ずCが侵入する。すなわち、Ti 注入鉄鋼表層は Fe-Ti-C 合金を形成し、また、この材料は非晶質を示している<sup>20)</sup>。この Ti 注入による非晶質形成のためにはCが重要な役割を果たしており、この非晶質と Ti, C の濃度の関係を明確にするために Ti と C の二重イオン注入を行つている<sup>21)</sup>。

Fig. 3 (A) に光電子分光法 (XPS) で得られた純鉄へ注入した Ti の 2p<sub>3/2</sub>, および 2p<sub>1/2</sub> に関する光

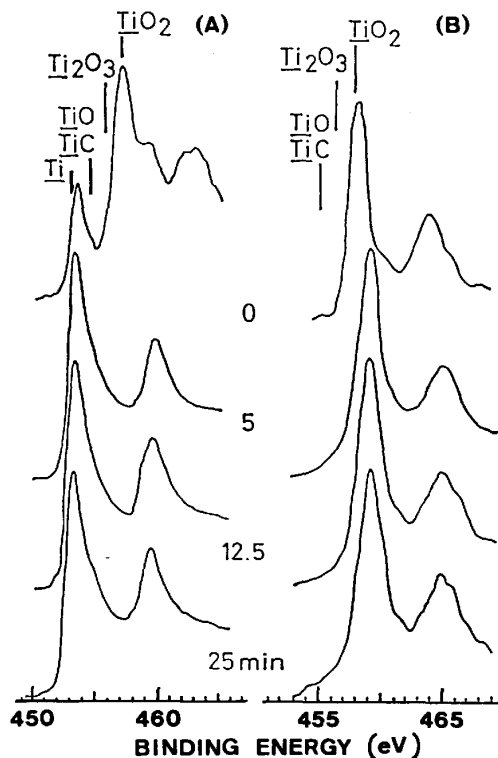


Fig. 3. Binding energy spectra of Ti<sub>2p<sub>3/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub></sub> for Ti-implanted iron (A) and Ti-O double implanted iron (B).

電子スペクトルを示す<sup>22)</sup>。最表面の Ti は金属状態、酸化状態が混在しているが、内部における Ti は金属状態を示し、これらのスペクトルでは Ti と C の結合は認められない。一方、SINGER らによるオージェ電子分光法 (AES) の解析結果では C (KLL) スペクトルの形から TiC の形成を主張しているが、定量性については触れていない<sup>23)</sup>。Fig. 3 (B) にはこの試料に更に O を注入した試料の光電子スペクトルを示す。最初に注入した Ti は O 注入により金属状態から酸化状態に移行する。このような現象は Cr-O の二重イオン注入でも認められている<sup>24)</sup>。すなわち、母材を構成する主元素以外の元素のセラミックスが埋め込まれたことを示している。このような材料は、非熱平衡プロセスであるイオン注入でしかできない。

このように、イオン注入は新しい準安定合金、界面の存在しないセラミックス層あるいはセラミックス埋込み層の形成などまで広い範囲の材料作成に応用されている。これらの材料は硬さ、摩擦、摩耗、腐食などの種々の表面特性の改善を示し、付加価値の高いものについては実用化されつつある。

## 3. イオン注入層の性質

イオン注入した鉄鋼の種々の性質の中で硬さや摩擦係数に関する研究は初期の頃から行われた。これは摩耗特性などの測定と比べ試料が小さくてよく、かつ表面状態が非常に影響し、薄い注入層が剥ぎ取られないことに起因している。今日、イオン注入装置の発達により摩耗特性の測定も容易になり、現在では実用鋼の耐久性試験まで行われている。一方、耐食性の評価も進められ安定な表面酸化物が形成できるような元素の注入により、耐酸化性や湿式耐食性の改善に関する検討も行われている。ここでは、その一例について紹介する。

### 3.1 硬 さ

イオン注入層の深さは通常 0.1 μm 前後である。このように浅い層の硬さの測定では、利用するダイヤモンド圧子は注入層を貫通する。したがって、注入イオンの侵入深さはより深い方が好ましく、また、硬さ測定には低荷重のヌープ硬さ測定が適している。しかし、装置の関係からビッカース硬さが荷重依存性で測られることが多い。初期の実験で B 注入鋼の硬さが測定され、硬さの増加が認められた。この注入層には鉄のほう化物が形成されていることから、硬さの増加はほう化物形成によるものであると考えられている<sup>4)</sup>。

通常、鋼への N 注入は必ず硬さの増加を引き起こし、B 注入よりも N 注入した鋼の方が硬さの増加は顕著である。一般的に、N の最大濃度が鉄に対し数 10% 原子濃度になる注入量以上で硬さの増加が認められ、注入量の増加と共に増加する。しかし、高注入量で硬さが飽和する材質と、母材の硬さに戻る傾向を示すものがある。

例えば、ダイス鋼の場合、注入量の増加と共に硬さは増加し、 $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> で飽和するが、ステンレス鋼の場合、硬さに最大値があることを示していた<sup>15)</sup>。すなわち、硬化に対して適正イオン注入量を示す材質がある。この原因については明確ではないが、Cr の含有量の影響が多大であると考えられる。

硬さの増加は Cr, Ti 注入においても認められる<sup>25)26)</sup>が、Cu, Ni 注入においては認められなかつた<sup>25)</sup>。この結果は、注入層の硬さは注入元素自体によつて影響されることを示している。

**3.2 摩擦係数**

摩擦係数は表面の状態に敏感に反応する表面現象の一つである。したがつて、後に述べるように耐摩耗性を改善させるためには  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上の注入量が必要であるのに対し、摩擦現象へのイオン注入効果は  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度の低注入量で認められた<sup>27)</sup>。初期の実験では摩擦係数の測定は、その単独測定用試料が作成されて行われたが、現在では摩耗試験と組み合わせて測定されている。

摩擦係数へのイオン注入効果は、注入イオン種、注入量、注入エネルギーなどの重要なイオン注入条件に依存する。一般的に、鋼-鋼系の摩擦係数を低下させるイオン種は、B, N, O, Cr, Ti などであり、増加させるイオン種は Cu, Ni 等である。Ar 注入材の摩擦係数は注入による表面粗さに影響され、増減傾向が定まらない。また、数回の摩擦の繰り返しによつて接触面の状態変化により摩擦係数も変化する場合もあり、特に表面酸化物の影響は多大であると考えられている<sup>27)</sup>。

注入材の摩擦係数は加速エネルギー、注入量にも影響される<sup>28)</sup>。BOWDEN-LEBEN 型摩擦試験機を用い、相手材を先端半径 2mm S45C 材のピンとした場合、Cu, Ni 注入材の摩擦係数は注入量の増加と共に、また、加速エネルギーが小さくなるほど大きくなる。高注入量では母材の摩擦係数に対し 2 倍近い値となる。この摩擦係数の相対変化量と注入イオンの測定分布とを対比させると、表面から 40nm の間に存在する注入イオンの量が摩擦係数の変化量と良く対応している<sup>29)</sup>。すなわち、注入イオンの最大濃度や表面の濃度の影響よりも、表面からある深さを持つ表層の性質が摩擦係数に影響している。

一方、Cr 注入低炭素鋼の摩擦係数は注入量の増加と共に減少するが、加速エネルギーにはほとんど依存しない。この Cr 注入による摩擦係数の低下は、注入した Cr の表面酸化濃化層による表面硬化と凝着力低下に起因していると考えられる<sup>25)</sup>。ほかに、摩擦係数を低下させる元素として B, N などが挙げられ、これらの元素のイオン注入によりほう化物や窒化物が形成され、硬さの増加や凝着力の低下が起こり、摩擦係数を低下させていると考えられる。

**3.3 摩耗**

耐摩耗性は注入鋼の実用化にとつて最も重要な特性の一つである。イオン注入法はイオンプレーティングなどの表面処理法と比べ処理層の厚さが  $0.1 \mu\text{m}$  と 1 桁薄い。そのためイオン注入法を実用工具の耐久性改善のために利用することへ疑問視する傾向があつた。しかし、今日までの多くの実験結果は実用工具へのイオン注入処理の可能性を示している。

鉄鋼の耐摩耗性を改善させるための注入イオンは N が最も多い。これは N イオンビームが簡単な装置で容易にしかも多量に得られること、また、窒化処理のイメージと重なることが挙げられる。イオン注入処理の特徴は室温程度の低温処理であること、処理による寸法変化がないことなどである。したがつて、プラスチックの射出成形用の工具のように既に完成された材料の最終処理に適している。

摩耗試験は潤滑下や無潤滑下で Pin-on-disc や Pin-on-ring 試験器を利用して行われている。実験条件が非常に広範囲に渡つているが、一般的に言つて N 注入により耐摩耗性は改善され、改善度は材質と注入量に依存し、加速エネルギーにはほとんど依存しないと言つてよい。Fig. 4 にダイス鋼とステンレス鋼の摩耗量の注入量依存性を示す<sup>15)</sup>。試験法は Pin-on-disc による室温大気中の試験である。相手材は先端半径 2mm S45C で、荷重 2.11 gf, 滑り速度 220 mm/s, 滑り距離 100 m である。摩耗量は未注入材の摩耗量を 1 として表示した。ダイス鋼の場合、N 注入量の増加に伴い摩耗量は減少し、高注入量で飽和した。一方、ステンレス鋼の場合、注入量の増加によりいつたんは摩耗量の減少を示すが、高注入量で注入効果が余り得られない。すなわち、

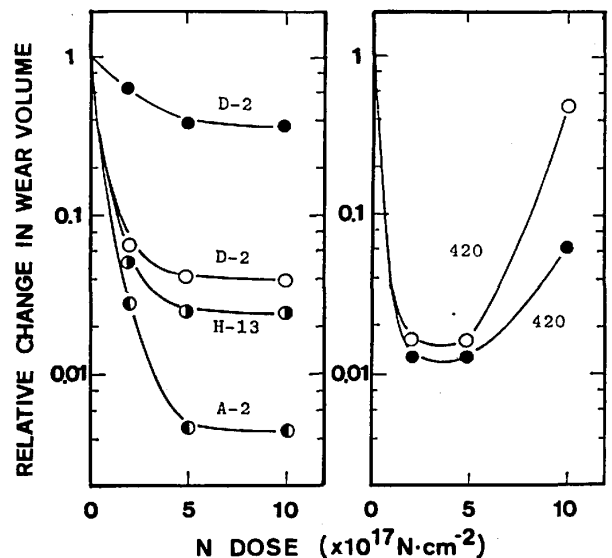


Fig. 4. Relationship between relative wear amount and nitrogen dose for tool and stainless steels, whose AISI codes are indicated.

ステンレス鋼の場合には、耐摩耗性改善のための最適注入量があり、3・1 に示した硬さの増加と関係している。これまでのN注入によるプレハードン鋼、ダイス鋼、マルエージング鋼、ステンレス鋼の耐摩耗性改善効果はN注入による表面硬化と関係していると考えられる<sup>15)</sup>。

このように、N注入による改善層が0.1 μm程度と浅いにも係わらず、耐摩耗性が向上している。摩耗試験後の表面分析結果は摩耗トラックに多量の注入したNが存在することを示した<sup>15)30)~34)</sup>。例えば、摩耗トラックの深さが1 μm (注入層の10倍)程度で、注入量の10%にあたるNが残留している。このNの深い侵入は、鋼の動的ひずみ時効とよく似た現象として考えられ、Nは摩耗試験中に発生する転移網を介して侵入すると考えられている。また、最近の研究では、摩耗トラックから多量のOが検出されている<sup>15)35)</sup>。このOの多量の侵入は摩耗機構を凝着摩耗から酸化摩耗へ移行させ、耐摩耗性改善の要因になるとも考えられる。この場合、初期摩耗が重要な役割を果たし、摩耗速度より速い酸化速度を持たせる表面硬化層の存在が重要である。ともかく、耐摩耗性改善のためのN注入は表面硬化と関係していると考えられている。

熱処理により高硬化させた52100 (JIS-SUJ2) ベアリング鋼へのN注入は潤滑下でも耐摩耗性の改善を示さない<sup>36)</sup>。一方、Ti注入は潤滑性能の悪い状態でも初期摩耗量の低下を引き起こし、また、潤滑下で明確な耐摩耗性の改善を示す。このTi注入による表層改質における耐摩耗性の改善は、注入したTiの効果、あるいは注入による非晶質効果などが考えられている。

ともかく、特殊な鋼を除き鉄鋼材料の耐摩耗性改善のためのイオン注入はNイオン注入で十分である。実用試験例は最終節を参照されたい。

### 3.4 耐食性

鉄は錆びるといふ宿命を背負った材料である。鉄鋼材料表面特性の中で、耐食性改善は古今東西最も重要な課題として取り上げられている。イオン注入もその例に漏れず、これまで種々のイオンが注入され、高温耐酸化性や水溶液中での鉄の溶出抑止などが研究された。

イオン注入した鉄鋼を大気中に放置することは定量性に欠けるが耐食性評価において最もわかりやすい方法である。例えば、N注入した低炭素鋼は7年経った今日いまだに金属光沢を示しているが、Ar注入した鋼は容易に錆びた。また、塩水噴霧試験では、N注入効果は余り認められないがCu、Ni、Cr注入では明らかな耐食性改善が認められた。Y合金鋼へのAlのイオン注入はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜による高温耐酸化性の改善を示している<sup>37)</sup>。これらの結果は耐食性改善のためにはまづイオン種の選択が重要であることを示している。

水溶液中での鉄の溶出挙動に関する研究は古くから行われていた。研究の中心は従来法により作成された合金

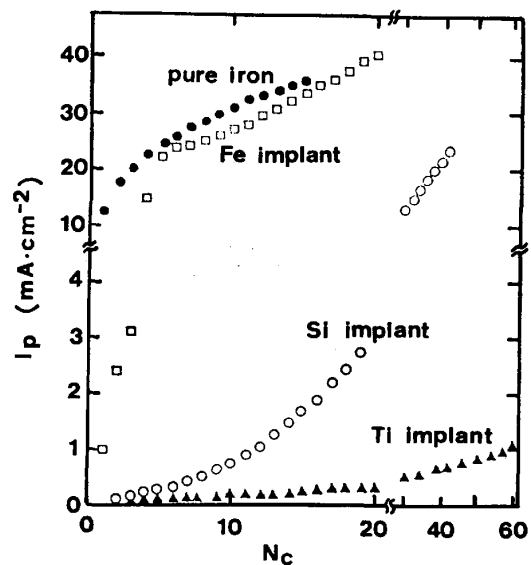


Fig. 5. Anodic peak current ( $I_p$ ) plots versus number of sweep cycles ( $N_c$ ) for un-implanted and implanted iron plates in cyclic voltammograms.

との比較で、Crイオン注入による鉄の溶出抑止に関する報告が多い<sup>38)39)</sup>。これらの研究によればイオン注入量が $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の場合、Cr注入低炭素鋼の溶出挙動はSUS 430のものに似ていることが示され、Cr注入は鉄の溶出抑止に有用であることは一致した見解である。

イオン注入した鉄鋼表面から電解溶液中への鉄のアノード溶出挙動は注入イオン種、注入量により異なる。酢酸溶液中における純鉄、Si注入鉄、Ti注入鉄のボルタモグラムにおいて、鉄の電解溶液中への溶出に伴う-0.2V付近に認められる陽極電流のピークと掃引回数との関係をFig. 5に示す<sup>40)</sup>。未注入純鉄は電位掃引回数の初期において鉄の一定の溶出を起こしている。このような試料にSiをイオン注入するとアノード溶出電流が減少する。このSi注入鉄におけるボルタモグラムはCr注入鉄のものとはほぼ同等である<sup>41)</sup>。Ti注入鉄ではSi注入鉄よりも鉄のアノード溶出は更に抑止される。このような材料をSEM、SIMS等で表面観察、分析を行った結果、Si注入鉄では孔食が認められ、Ti注入鉄では表面の乱れはほとんど観察できなかった。

この鉄のアノード溶出挙動は注入イオン種、注入量によつて異なる。イオン注入量が $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の場合、Ar、N、Fe注入では鉄のアノード溶出抑止効果はなく、抑止する注入イオン種はSi、Ti、Cr、Ni、Cuなどである<sup>42)</sup>。また、この抑止効果は注入量にも依存し、注入量の増加とともに顕著になる。例えば、 $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>ではほとんど抑止効果のなかつたN注入でも $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>以上では注入効果は認められる<sup>14)</sup>。ただし、Ti注入ほど顕著ではない。

以上のように、鉄の耐食性と関係する鉄のアノード溶

Table 1. Conditions of ion implantation and colors after electrolysis.

Ti implantation		O implantation		Colors
Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Energy (keV)	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Energy (keV)	
1×10 <sup>17</sup>	150	1×10 <sup>17</sup>	50	brown
1×10 <sup>17</sup>	150	2×10 <sup>17</sup>	50	deep blue
1×10 <sup>17</sup>	150	1×10 <sup>17</sup>	35	light yellow
1×10 <sup>17</sup>	150	1×10 <sup>17</sup>	35	gold
1×10 <sup>17</sup>	150	2×10 <sup>17</sup>	35	purple

出抑止効果は注入イオン種、注入量に依存し、適当なイオン種の選択や多量注入を行えばイオン注入法は鉄の耐食性改善の有用な技術である。たとえば、高速モリブデン鋼 M50 (主な組成 4%Cr, 4%Mo, 1%V) ベアリングへの Cr 注入では塩水を含む潤滑油中の侵食試験で孔食が抑止された報告がある<sup>43)</sup>。ベアリングは現在重要なイオン注入による改質対象物の一つとして取り挙げられている。

### 3.5 着色

一般に、イオン注入法の特色の一つに通常の膜形成と異なり見掛け上変化しない、すなわち着色化しないことが挙げられた。しかし、純鉄に Ti-O の二重イオン注入をすると表面の着色が起こり、電気化学的処理と併用するとこの着色現象は促進される。この着色法はCVD、PVD等による膜形成法と異なり、着色性粒子添加法と呼ぶべきものである。着色化した試料の XPS による組成・結合状態分析の結果、着色の原因は次のように考えられる。すなわち、Ti-O 二重注入した鉄を電解溶液中で電気化学的処理を行うと鉄の選択的溶出が起こり、表層に TiO<sub>2</sub> の濃化層が形成されることにより、着色すると考えられる。Table 1 に典型例として Ti-O イオン注入条件と電気化学的処理後の色を示す<sup>22)44)45)</sup>。

### 3.6 疲労、引張り、曲げ

これらの性質はバルクの性質であるが、破壊が表面から進行すると考えればイオン注入効果は認められるはずである。既に、適当な薄板を利用することにより、引張り強度や曲げ強度がNイオン注入により影響を受けることが認められた<sup>46)</sup>。また、疲労試験ではN注入により明瞭な長寿命化が認められている<sup>47)</sup>。

大気中でのねじり疲労試験ではN注入により寿命は長くなるが、注入直後のものはばらつきが大きい。N注入後 100°C で 6h 熱処理を行うとばらつき以上に寿命が長くなる。更に室温で 16 週間放置するといつそう長寿命化する<sup>48)</sup>。つまり、N注入鋼は室温エージングすることにより疲労に強くなる材料である。

### 3.7 凝着

母材表面をイオン注入により改質して、薄膜の密着性を向上させるという試みがある。これまで SUS 304 への TiC コーティングにおいて Ti 注入による密着性向上が認められている<sup>49)</sup>。

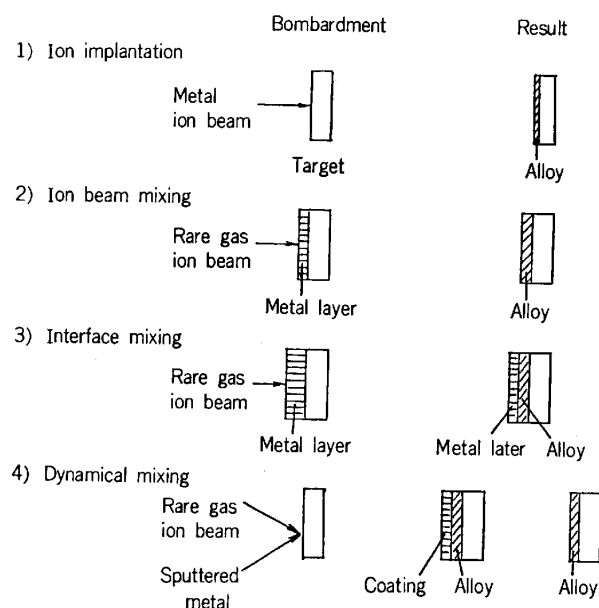


Fig. 6. Different ion beam technologies for the preparation of steel surface layers and the resulting structures.

## 4. イオンビームミキシング

イオン注入法を強固な膜形成法として利用する研究が進められている。イオン注入法とは加速したイオンを注入し直接基板表層のみを改質する方法であった。一方、イオンビームミキシング法は、その特徴から Fig. 6 に示すように三種に分けられる<sup>50)</sup>。第一の方法は基板と薄膜を完全に混合した合金の形成法である。第二の方法は薄膜と基板の界面のみを混合し、薄膜の密着力強化法である。更に、第三の方法は基板への蒸着と同時にイオン注入する方法で、強固な膜、特にセラミックス膜を形成する方法である。これらの方法は順にイオンビームミキシング、界面ミキシング、ダイナミックミキシングと言われている。

Al をスパッタ蒸着あるいはイオンプレーティングした純鉄に Ar や O をイオン注入すると Al と Fe の界面が混合する<sup>51)52)</sup>。また、これらの試料を鉄の溶出条件で電気化学的処理をするとイオン注入により鉄の溶出が抑止されることが認められた。更に、SEM 観察ではイオン注入により表面の孔が小さくなっていることが認められた。この結果はイオンビームミキシングが深さ方向の混合のみならず、面上均一性向上のためにも有用であることを示している。

ダイナミックミキシングは耐摩耗性改善よりも電子デバイス作成法として注目され、既に c-BN や AlN 形成の報告もある<sup>53)54)</sup>。一方、耐摩耗性の研究では 52100 や M50 鋼上に、Ti 蒸着Nイオン注入により TiN 形成の報告もある<sup>55)</sup>。また Si 上であるが二硫化タングステンのスパッタ蒸着とイオン注入を併用することによ

Table 2. Case studies in ion-implanted tools (from Zymet inc.).

Application	Material	Lifetime increase
Copper rod finishing rolls	H-13 steel	3×
Thread-cutting dies	M2 high-speed steel	5×
Phenolic resin taps	M2 high-speed steel	5×
Paper slitters	1.6%Cr, 1% C steel	2×
Injection molding nozzle	Tool steel	4×
Injection molding screws	Tool steel	4×
Injection molds	Tool steel	4×
Scoring dies	Tool steel	3×
Plastic calibrator die	Tool steel	2×
Plastic profile die	Tool steel	2×

り、摩擦係数の低下する滑り回数を改善している<sup>56)</sup>。しかし、この方法は前述したようにイオン注入がスパッタリング効果を本質的に含むためにその制御性にはまだ多くの条件出しが必要であろう。

## 5. お わ り に

イオン注入による表層改質に関する研究は年々増加の一途をたどっている。本稿では鉄鋼改質研究における理研での成果の一端を中心に解説した。当所においても改質対象物は鉄鋼に限らず、Al, Nb, Ti-Ni 合金からセラミックス、ポリマー、ダイヤモンドまで広い範囲におよんでおり、これまでの結果では「イオン注入すれば何かが起こる」という感がある。また、これらの研究は基礎研究に留まらず、一部においては実用試験も進行中である。欧米での実用工具の耐久性試験結果の一例を Table 2 に示す。一般に実験室系では耐摩耗性の改善は十分に認められ、今後の研究は実用材におけるイオン注入条件の割り出しである。

一方では、イオン注入装置の開発も進み、理研では科学技術庁振興調整費により大電流型金属イオン注入装置を開発した<sup>57)</sup>。また、Nイオン注入においては質量分離をほとんど必要はなく、したがってイオン注入装置から質量分析器を取り除くことが可能であり<sup>58)</sup>、既に、実用器も開発され<sup>59)</sup>、処理コストもイオンプレATING並に低下したと思われる。イオン注入法の今後の波及に期待したい。

## 文 献

- 1) S. T. PICRAUX, E. P. EERNISSE and F. L. VOOK: Applications of Ion Beams to Metals (1973) [Plenum Press, New York]
- 2) J. F. ZIEGLER: New Uses of Ion Accelerators (1975) [Plenum Press, New York]
- 3) 鴨下源一, 北田正弘: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 1283
- 4) T. TAKAGI, I. YAMADA and H. KIMURA: Ion Implantation in Semiconductors, Science and Technology, ed. by S. NAMBA (1975), p. 335 [Plenum Press]
- 5) J. K. HIRVONEN: Ion Implantation, Treatise on Materials Science and Technology, 18 (1980) [Academic Press, New York]
- 6) 岩木正哉: 現代化学 (1982) 137, p. 26
- 7) J. LINDHARD, M. SCHARFF and H. F. SCHIOTT: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd., 33 (1963), p. 14
- 8) K. GAMO, M. IWAKI, K. MASUDA, S. NAMBA, S. ISHIHARA and I. KIMURA: Jpn. J. Appl. Phys., 10 (1970), p. 523
- 9) 岩木正哉: IONICS (1978) 30, p. 10
- 10) 岩木正哉, 吉田清太: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1406
- 11) M. IWAKI, S. SATO, N. SAKUDO and K. YOSHIDA: Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res., B6 (1985), p. 51
- 12) G. W. REYNOLDS, A. R. KENNEDY and C. R. GOSSETT: Nucl. Instrum. & Methods, 182/183 (1981), p. 915
- 13) M. IWAKI, S. NAMBA, K. YOSHIDA, N. SODA, T. SATO and K. YUKAWA: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978), p. 1089
- 14) 岡部芳雄: IONICS (1983) 90, p. 3
- 15) M. IWAKI, T. FUJIHANA and K. OKITAKA: Mater. Sci. Eng., 69 (1985), p. 211
- 16) T. BARNAVON, J. TOUSSET, S. FAYEULLE, P. GUIRALDENQ, D. TREHEUX and M. ROBELET: Radiat. Eff., 77 (1983), p. 249
- 17) N. MONCOFFRE, G. HOLLINGER, H. JAFFREZIC, G. MAREST and J. TOUSSET: Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res., B7/8 (1985), p. 177
- 18) K. HOHMUTH, B. RAUSHEUBACH, A. KOLITSCH and E. RICHER: Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983), p. 249
- 19) D. K. SOOD: Physics Lett., 68A (1978), p. 469
- 20) D. M. FOLLSTAEDT, J. A. KNAPP and S. T. PICRANX: Appl. Phys. Lett., 37 (1980), p. 330
- 21) J. A. KNAPP, D. M. FOLLSTAEDT and B. L. DOYLE: Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res., B7/8 (1985), p. 38
- 22) Y. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI and K. YOSHIDA: Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res., B7/8 (1985), p. 184
- 23) I. L. SINGER: J. Vac. Sci. Technol., A1 (1983), p. 419
- 24) M. IWAKI, Y. OKABE, K. TAKAHASHI, K. YOSHIDA, K. YABE and N. SHINRIKI: Proc. 14th Symp. on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1983), p. 133 [RIKEN]
- 25) 岩木正哉, 吉田清太: 表面科学, 2 (1981), p. 212
- 26) P. B. MADAKSON and G. DEARNALEY: Mater. Sci. Eng., 69 (1985), p. 155
- 27) N. E. W. HARTLEY, G. DEARNALEY and J. F. TURNER: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, ed. by B. L. GROWDER (1973), p. 123 [Plenum Press]
- 28) M. IWAKI, H. HAYASHI, A. KOHNO, S. NAMBA, K. YOSHIDA and N. SODA: Proc. Ion Beam Modification of Materials, Budapest (1978), p. 1981
- 29) M. IWAKI, H. HAYASHI, A. KOHNO and K.

- YOSHIDA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981), p. 31
- 30) R. N. BOLSTER and I. L. SINGER: *Appl. Phys. Lett.*, 36 (1980), p. 208
- 31) G. DEARNALEY: *Radiat. Eff.*, 63 (1982), p. 1
- 32) G. F. ZHAI, L. H. DE and Z. X. ZHONG: *Nucl. Instrum. & Methods*, 209/210 (1983), p. 881
- 33) H. G. FELLER, R. KLINGER and W. BENECKE: *Mater. Sci. Eng.*, 69 (1985), p. 173
- 34) H. DIMIGEN, K. KOB, R. LEUTENECKER, H. RYSEL and P. EICHINGER: *Mater. Sci. Eng.*, 69 (1985), p. 181
- 35) B. L. DOYLE, D. M. FOLLSTAEDT, S. T. PICRAUX, F. G. YOST, L. E. POPE and J. A. KNAPP: *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res.*, B7/8 (1985), p. 166
- 36) I. L. SINGER: *Appl. Sur. Sci.*, 18 (1984), p. 28
- 37) U. BERNABAI, M. CAVALINI, G. BOMBARA, G. DEARNALEY and M. A. WILKINS: *Corros. Sci.*, 20 (1980), p. 19
- 38) V. ASHWORTH and R. P. M. PROCTER: *Ion Implantation, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 18*, ed. by J. K. HIRVONEN (1980), p. 175 [Academic Press]
- 39) Y. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI, H. HAYASHI, S. NAMBA, and K. YOSHIDA: *Surface Sci.*, 86 (1979), p. 257
- 40) Y. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI and K. YOSHIDA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983), p. L165
- 41) M. IWAKI, Y. OKABE, H. HAYASHI, A. KOHNO, K. TAKAHASHI and K. YOSHIDA: *Proc. Sympo. Ion Assisted Surface Treatments, Techniques and Processes, Coventry (1982)*, p. 10.1 [Metal Society]
- 42) K. TAKAHASHI, Y. OKABE and M. IWAKI: *Nucl. Instrum. & Methods*, 182/183 (1981), p. 1009
- 43) E. McCAFFERTY, G. K. HUBLER and J. K. HIRVONEN: *Proc. 1978 Tri-Service Conf. Corrosion*, ed. by M. LEVY and J. BROWN (1978), p. 435 [Metals and Ceramics Information Center, Ohio]
- 44) Y. OKABE, M. IWAKI, K. TAKAHASHI and K. YOSHIDA: *Proc. 16th Symp. on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1985)*, p. 93 [RIKEN]
- 45) 岡部芳雄, 高橋勝緒, 岩木正哉, 吉田清太: *日化誌 (1985)*, p. 1087
- 46) K. YOSHIDA, T. SATO, H. HAYASHI, M. IWAKI and H. IKE: *Proc. 10th IDDRG Congr., Warwick (1978)*, p. 279 [Portcullis Press]
- 47) H. HERMAN: *Nucl. Instrum. & Methods*, 182/183 (1981), p. 887
- 48) W. W. HU, H. HERMAN, C. R. CLAYTON, J. KOZUBOWSKI, R. A. KANT, J. K. HIRVONEN and R. K. MACCRONE: *Ion Implantation Metallurgy*, ed. by C. M. PREECE and J. K. HIRVONEU (1980), p. 92 [The Metallurgical Society of AIME]
- 49) K. SAITO, A. TAKEI, K. YOSHIHARA, M. TOSA, K. NII and M. IWAKI: *Proc. 16th Sympo. on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1985)*, p. 89 [RIKEN]
- 50) G. K. WOLF: *Surface Engineering*, ed. by R. KOSSOWSKY and S. C. SINGHAL (1984), p. 628 [Martinus Nijhoff Publishers]
- 51) 岡部芳雄, 藤花隆宣, 岩木正哉, 高橋勝緒: *電気化学*, 51 (1983), p. 149
- 52) M. IWAKI, Y. OKABE, K. TAKAHASHI and K. YOSHIDA: *Nucl. Instrum. & Methods*, 209/210 (1983), p. 941
- 53) M. SATOU and F. FUJIMOTO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983), p. L171
- 54) 佐藤 守, 藤本文範: *応用物理*, 53 (1984), p. 195
- 55) R. A. KANT, B. D. SARTWELL, I. L. SINGER and R. G. VARDIMANN: *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res.*, B7/8 (1985), p. 915
- 56) M. HIRANO and S. MIYAKE: *Proc. 16th Sympo. on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1985)*, p. 77 [RIKEN]
- 57) M. IWAKI, K. YOSHIDA, N. SAKUDO and S. SATO: *Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res.*, B6 (1985), p. 51
- 58) M. IWAKI, Y. OKABE, S. NAMBA and K. YOSHIDA: *Nucl. Instrum. & Methods*, 189 (1981), p. 155
- 59) 川島健一: *IONICS (1984)* 108, p. 3