



Title	イオン注入による金属表層における化合物形成と電気化学的特性に関する研究
Author(s)	岡部, 芳雄
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37580
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	岡 部 芳 雄
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 9607 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 14 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	イオン注入による金属表層における化合物形成と電気化学的特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 難波 進 (副査) 教授 浜川 圭弘 教授 小林 猛 教授 蒲生 健次 助教授 高井 幹夫

論文内容の要旨

半導体への不純物添加法として確立されたイオン注入法は、新しい金属表層を創成する手法として注目されている。このイオン注入法の基礎的知見を集積し、新材料開発の可能性を探るため、鉄へ種々のイオンを注入し、注入元素の深さ分布や化学的結合状態、注入試料の電気化学的性質を調べるとともに、その関係を鉄の耐食性改善に主眼をおいて評価した。

母材に純度99.9%の純鉄を選び、12種のイオンを、エネルギー35~150keV、注入量を 1×10^{17} ions cm^{-2} までの条件でイオン注入を行った。注入元素の深さ分布は二次イオン質量分析法を用い、注入元素の化学的結合状態は、X線光電子分光法により測定した。注入試料の電気化学的性質は、pH 5 の酢酸緩衝液中でのサイクリックボルタンメトリーにより、各掃引毎の分極曲線を測定し、鉄の溶出抑制効果を評価した。

注入元素の深さ分布はスパッタリング効果を考慮したLSS理論とよく一致することが確認された。しかし、 Cr^+ 注入では、Crの分布はLSS理論では予測できない最表面でのCrの濃化がみとめられた。これはイオンビーム照射に伴う注入中の試料温度の上昇と試料表層に存在する酸素との化学的相互作用によるものとわかった。Feに注入したCrやTiは、最大濃度付近において金属状態を示した。 $\text{Cr}^+ - \text{O}^+$ 、 $\text{Ti}^+ - \text{O}^+$ 二重イオン注入試料のCrやTiは、イオン注入層全領域にわたり、 Cr_2O_3 、 TiO_2 として存在していることが認められた。これは鉄中に任意の化合物を形成できる可能性を示すものである。注入試料の電気化学的性質は、(1)純鉄類似、(2)電気化学的活性、(3)準活性、(4)電気化学的不活性に分類できた。電気化学的不活性化は耐食性改善と関係し、 $\text{Cr}^+ - \text{O}^+$ や $\text{Ti}^+ - \text{O}^+$ では酸化状態制御により鉄の溶出電流抑制効果は増大した。また、注入元素の深さ分布形状と電気化学的性質には密接な関係があることがわかつ

た。Fe に $Ti^+ - O^+$ 注入後の電気化学的処理により、Fe 表面を marine blue や deep blue 等の色に着色できることを見いだした。これは注入した Ti^+ , O^+ が Fe 中で TiO_2 を形成し、Fe の選択的溶出に伴う TiO_2 の表層濃化層が起因するものであることがわかった。

論文審査の結果の要旨

イオン注入法は、半導体素子プロセス技術のみでなく新しい材料の合成、表面改質技術としても期待されている。本論文は、純鉄にイオン注入し、形成される注入層の組成、化学状態等の注入基礎特性を明らかにし、さらに注入層の電気化学的特性を測定し、耐食性の改善が得られる事および表面を種々の色に着色できる事を見い出したもので、イオン注入法が表面改質技術として重要である事を実証した成果をまとめたものである。

注入イオンの分布は、注入層の組成、材料物性を決める重要なパラメータの一つである。本論文では、二次イオン質量分析法により注入イオン分布を測定し、スパッタリング効果を考慮する事により理論的な予測と一致する分布が得られる事を示している。また Cr イオン注入では、表面の酸素および注入中の試料温度の上昇のため、表面に Cr が拡散する事、X 線光電子分光法の測定により注入 Cr および Ti は、表面近傍では鉄の表面酸化層中の酸素と結合して、 Cr_2O_3 および TiO_2 となっている事を示している。また Cr と O, Ti と O の二重注入では、注入した Ti や Cr が選択的に酸化される事、またこの選択酸化は Fe-Cr 合金では見られず、イオン注入に特有の現象である事を明らかにしている。

さらに種々のイオンを注入して注入層の電気化学的特性をサイクリックボルタントリー (CVM) を用いて調べ、Cr および Ti と O の二重イオン注入によって耐食性を向上できる事を見い出している。さらに Ti と O 二重イオン注入では、CVM を施すと Ti を $1 \times 10^{17} / cm^2$ 以上注入する事により表面を着色できる事、また O の注入量、エネルギーおよび CVM 処理時間を変える事により、青、水色、黄色、金色、赤色と発色を制御できる事およびこの発色は試料表面に形成される TiO_2 の濃度に関係している事も見い出している。

以上の成果は、イオン注入による材料表面の改質技術の基礎に関し、有用な知見を得るとともに、実際の応用にも重要な技術である事を実証したものであり、イオンビーム工学の進歩に多大の貢献をしており、工学博士論文として価値あるものと認める。