イオン注入による金属の表面改質*

降矢 喬**・杉崎 康昭**・佐藤 廣士**

(昭和63年 7月23日 受理)

On the Modification of the Metal by Ion Implantation

Takashi FURUYA, Yasuaki SUGIZAKI and Hiroshi SATOH

(Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

(Received July 23, 1988)

1. はじめに

鉄やアルミニウムなど、日常よく使用している金属は、電気化学的に酸化しやすい金属であり、必然的に腐食するという宿命を背負っているため、それらの耐食性改善は、昔から重要な課題になっている。腐食にともなう損失についての定量的な算出は困難であるが、部材交換などの直接損失、装置の運転停止にともなう生産減などの間接損失、また、それらを防ぐための腐食対策費などを合計すると先進国ではGNPの1~3%に達すると言われている。我国においても'77年の調査では、約2兆円/年の腐食対策費が費やされている¹⁾。これらの材料の腐食を表面処理、表面改質ですべて防げるわけではないが、防食技術は大きな技術課題であることは間違いない。

従来、電気化学的に酸化しやすい金属については、合金化や陽極酸化(すなわち不働態皮膜生成)あるいは表面へのメッキなどにより耐食性の向上が図られてきたが、応々にして、成型性の劣化を招いたり、合金元素やメッキ元素の限定により、思いどおりの性能が得られていないことが多い。そこで、機械的性質を損なうことなく、また、従来の方法では得られない性能を得る方法として、真空中での数keVから数百keVのエネルギーのイオンを利用したイオン注入による表面改質が注目を浴びてきた。本方法は、半導体への不純物ドーピング方法として発展してきたものであるが、最近、金属、セラミックス、プラスチックなどにイオン注入することによ

り、耐食性や摩擦・摩耗特性などの機械的性質の向上や光学特性などの他の機能を付加することを目的とした表面改質への適用が検討されてきている。

本報では、イオン注入の概要およびこれを利用した耐食性や摩擦・摩耗特性などの金属表面改質例について、これまで報告された研究紹介および著者らの最近の研究結果を報告する。

2. 金属へのイオン注入

真空中でイオンや粒子を利用する方法は、それらの運動エネルギーにより付着効果、スパッター効果および注入効果に大別される。これらとの関係は基板と利用する粒子によって若干異なるがおよそ図1に示すような関係になるとされている²⁾。

粒子エネルギーが1eVから100eVの領域では真空蒸着による膜生成に、さらに、粒子を一部イオン化して数百eV~数keVに加速して膜生成を行なうイオンプレーティングに利用されている。また、1keV~10keVのエネルギーではイオン照射でのスパッタリングによる表面原子の反跳(削り取り)効果があり、表面クリーニングやオージェ電子分光法、二次イオン質量分析法などによる深さ方向の分析に利用されている。イオンプレーティングで利用されている粒子には、イオンと共にイオン化されていない中性粒子が混在しているために、運動エネルギーの幅が大きく、低エネルギーでの蒸着による膜生成と中エネルギーでのスパッターによる表面クリーニングが同時におこるため緻密かつ密着性に優れた皮膜の生成が可能である。

さらに、イオンが10keV以上のエネルギーに加速さ

* 昭和63年 3月31日第35回応用物理学関係連合講演会で一部講演

** 株式会社神戸製鋼所材料研究所(神戸市中央区臨浜町1丁目)

図1 イオン工学的表面処理法と粒子のエネルギーの関係²⁾

れると、イオン照射によるスパッタ効果が小さくなり、イオンが基板表層部に侵入するようになる。このようなエネルギーを持つイオンを利用した表面改質技術をイオン注入もしくはイオン打込みと呼んでいる。すなわち、「イオン注入法とは、添加を目的とする粒子をイオン化し高真空 (10^{-14} Pa 程度の真空) 中で、数十 keV から数百 keV に加速して固体基板に添加する方法」³⁾とされている。最近では、MeV オーダーの高エネルギーのイオン注入装置も開発され盛んに研究され始めてきている。

このようなイオン注入技術による半導体以外の材料の表面改質は、欧米においては、すでに、1970年頃から進められていた^{4,5)}が、金属へのイオン注入による表面改質については、半導体に比べて注入量を多くする必要があることによる注入装置の技術上の問題およびそれほどニーズがなかったことにより、半導体分野ほど急速な発展がなかった。しかしながら、イオン注入の長所は、表1に示すとおり、金属、有機材料、セラミックス、複合材料等何にでもイオン元素を注入できること、熱プロセス等による元素添加では添加量が限られるが、強制的な注入によるので固溶限以上に多量の元素を添加することが出来る。すなわち、熱平衡からはずれた新物質の生成による表面改質が可能になるということで、我々、金属材料の表面処理を研究している者にとっては非常に興味深い手法であるため、新素材開発の一翼をにない、最近盛んに研究されはじめた。しかしながら、現状では、実用に当たっては、装置が高価、真空中での操作が必要で

表1 イオン注入法による表面改質の特徴

長 所	短 所
<ul style="list-style-type: none"> ● 熱平衡からはずれた表層改質可能 ● 高純度表層改質可能 (質量分離による) ● 高精度の制御、再現 ● 寸法変化が小 ● 密着性良好 	<ul style="list-style-type: none"> ● 装置が高価 (コスト高) ● 注入深さが浅い ● 真空中での操作 (大量生産不可) ● 複雑形状且つ大形状不可

図2 純鉄の分極曲線 (溶存酸素を除いた酢酸-酢酸ナトリウム系緩衝溶液; pH=7.2)¹¹⁾
(筆者が同一文献から、未注入材とTaイオン注入材の分極曲線を合成した)

高電流の装置が無い (大量生産不可)、複雑で大型の形状物への処理が困難というような、主として装置上の短所があるが、技術の進歩と共に、徐々にこれらの問題が解決されていくことを期待する。

3. 耐食性改善を目的とした金属表面改質

最初に、鉄系の材料に B^+ , C^+ , N^+ などのイオン注入を行い、表面物性を調べたのは英国 Harwell 研究所の N. E. W. Hartley 等⁶⁾であり、主として摩耗特性の変化に関するものであった。耐食性向上を目的としたイオン注入の研究は、同じく英国の V. Ashworth 等^{7,8,9,10)}の研究があり、1976年頃から一連の報告が見られる。彼らは、鉄基板に、 Ar^+ , Cr^+ , Ta^+ , Pb^+ などのイオン注入を行い、Pt 対極との間の印加電位と電流との関係から金属の腐食の程度を知る電気化学的見地から評価を行っており、その結果を紹介する。図2に純鉄およびそれに Ta^+ をイオン注入した試験片に付いて、溶存酸素を除いた酢酸ナトリウム-酢酸系の緩衝溶液中 (pH=7.2) で分極曲線を測定した結果を示す。この図から明らかに活性電流および不働態維持電流ともに低くなっており、耐食性向上効果があることを示している。他には、 Ar^+ は耐食性向上の効果は認められないが、 Cr^+

図3 M50鋼およびM50鋼にTi, Cr, Mo, Cr+Moイオンを注入した材料の水素飽和1規定H₂SO₄中での分極曲線⁽¹¹⁾

は耐食性向上効果があるとしている。さらに、Cr⁺をイオン注入した鉄試料と同量のCrを含むFe-Cr合金の臨界電流密度がよく一致したとしており、通常の合金化と同じ耐食特性をイオン注入で得られることを確認している。従来の熱平衡の技術では合金化不可能であったFe-Taのように、イオン注入により非熱平衡下での新しい物質生成が可能で、その耐食性向上が期待できることがイオン注入の最大の長所であろう。

米国のY. F. Wang⁽¹¹⁾らも同様に電気化学的実験から、M50鋼（ペアリング鋼）にCr⁺、Mo⁺、Ti⁺、Cr⁺+Mo⁺イオンをそれぞれ注入したときの耐食性効果を調べている。1規定H₂SO₄中での分極曲線測定結果を図3に、また、0.1 mole/l NaCl中での分極曲線測定結果を図4に示す。図3から-250~0 mV vs SCE*における未注入のM50の活性電流に比べ、上記のイオンを注入したものは活性電流が低下しており、特に、Cr⁺+Mo⁺イオンの複合注入したものは約百分の一になっていることが明らかである。また、腐食環境中にCl⁻イオンなどのハロゲンが含まれている場合、通常、鉄系材料は孔食を起こすが、その程度は分極曲線の孔食発生電位から判断できる。図4からM50は-250 mV vs SCEで孔食を起こすのに対して、Cr⁺、Mo⁺、Ti⁺の各イオンを注入した場合、250~300 mV電位が高い方にシフトしており改善効果が認められる。さらに、Cr⁺+Mo⁺の複合イオン注入では、孔食発生電位が約400~1250 mV vs SCEになっており、著しい改善効果がある。この場合

図4 M50鋼およびM50鋼にTi, Cr, Mo, Cr+Moイオンを注入した材料の0.1 Mole濃度NaClを含むpH 6の緩衝溶液中での分極曲線⁽¹¹⁾

複合注入がなぜ効果があるか詳細な原因は明らかにされていないが、単独イオン注入よりも複合イオン注入で飛躍的に耐食性が改善されることは、今後、イオン注入によるより一層の耐食性改善の可能性を暗示しているものと思われる。

同様に、B. S. Covinoら⁽¹²⁾も、純鉄へのNi⁺、Cr⁺のイオン注入により、Cl⁻イオン（2400 ppm）を含む溶液中での耐孔食性向上が認められるとしている。

我国でも、理化学研究所の岩本、高橋⁽¹³⁾らが鉄系材料への金属イオン注入効果に付いて、主に、電気化学的見地から精力的な研究を行なっている。

鉄系以外の金属の場合、耐食性の向上を目的としたイオン注入による研究例は少ない。チタンについての耐食性改善例に付いて筆者ら⁽¹⁴⁾の結果を紹介する。

チタンは、元来、非常に耐食性の優れた金属材料であり、それは、チタン表面に生成する数十オングストロームの酸化皮膜に依っている。しかしながら、この酸化皮膜は、いわゆる不動態条件下でのみ耐食性に優れているが、この条件下よりも電気化学的に活性な条件では酸化皮膜が不安定となり、チタンは著しく腐食する。例えば、HNO₃、HClOのような酸化性を有する酸中では不動態状態であり完全耐食性を示すが、H₂SO₄、HClやHFのような環元性酸中では活性腐食を示す。したがって、これら環元性酸中で耐える材料の開発が望まれており、これを目的に、チタンへの種々の金属元素のイオン注入を筆者らも検討している。

一例としてチタン基板へNiをイオン注入した材料のAES（オージェ電子分光分析）による深さ方向の元素濃

* Saturated Calomel Electrode, 飽和甘汞（かんこう）電極：Hg₂Cl₂を比較電極として電位を決定する。比較電極については電気化学の教科書（例えば吉沢編「電気化学実験法」，いずみ書房版（1964）を参照）

図5 チタン基板上へのNiイオン注入材 (150 keV, 3×10^{17} ions/cm²) のAESプロフィール¹⁴⁾

度プロフィールを図5に示す。この図から明らかなように、Niがチタン基板にガウス分布して注入されているのがわかる。同時にCも表面層に巻き込まれており、極表面近傍では高い濃度で存在している。元来、チタンはCとの結びつきが強い元素であるため、表面層に付着していたり、AES分析時にArスパッターされた活性な表面への吸着により過剰評価される場合があるが、この結果の場合は、Cが表面吸着している量に比べ明らかに多く存在している。これだけの測定からでは明確ではないが、恐らく、表面層にNi⁺イオン注入と同時に不純物として混入したものと思われる。容器材質に起因するものならばこれらの改善を検討していかなければならない。このCの汚染は、チタン基板への他の金属イオン注入時でも認められた。

これらチタン基板へのイオン注入材の30℃、H₂SO₄中における浸漬腐食試験を行なった結果を表2に示す。イオン注入していない基板の結果は、3枚の平均値であり、その腐食速度は0.72 mm/年(y)であった。N⁺、Ar⁺イオンを注入した材料はほとんど未注入基板と同程度の腐食速度でありその改善効果が認められなかった。腐食試験後の表面も未注入基板の場合と同様の腐食状況であり、全面腐食状態を示していた。一方、Ni⁺、Mo⁺、Ta⁺イオンを注入した材料においては、腐食速度が0.10 mm/年(y)以下であり著しい腐食速度の減少が認め

表2 Tiへのイオン注入材の耐食試験結果¹⁴⁾

• 10% H₂SO₄ 30℃
• 24 hrs
• 15 ml/cm²

イオン種	ドーズ量(ions/cm ²)	腐食速度(mm/y)
None	—	0.72
Cr ⁺	3×10^{17}	0.30
Ni ⁺	3×10^{17}	<0.10
Mo ⁺	3×10^{17}	<0.10
Ta ⁺	3×10^{17}	<0.10
N ⁺	2×10^{17}	0.64
Ar ⁺	2×10^{17}	0.64

図6 チタン基板上へのNiイオン注入材 (150 keV, 3×10^{17} ions/cm²) の分極曲線¹⁴⁾

られた。さらに、これらのイオン注入材について電気化学的見地から耐食性を評価した。典型的な例として、チタン基板にNi⁺イオンを注入した材料の分極曲線測定結果を図6に示す。チタン基板においては、-450 mV vs SCEにおいて活性ピークが認められ、30℃、10% H₂SO₄中ではチタンが活性腐食を起こすことを示している。一方、Ni⁺をイオン注入した材料においては、この活性ピークが全く認められず、また、同図に示すNi金属単独のようにアノード電流も認められず優れた改善効

果を示した。これらの原因については、現在検討中であるが、Niの効果と、さらに、前述の表面層に不純物として混入したCの効果も考えられる。

4. 摩擦・摩耗特性改善を目的とした金属表面改質

機械的性質をイオン注入により改善する研究としては、摩擦、摩耗、硬度、疲労等に関するものが多い。鋼へのイオン注入による摩擦・摩耗特性の改善は、種々の元素のイオン注入により、表面硬度が飛躍的に増すことから最も期待される分野である。硬質クロムメッキやイオンプレーティングなどの表面処理方法とは異なり、イオン注入による表面改質層の厚さは、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ と薄いことから、本方法の工具などの摩擦・摩耗特性改善への適用は、当初、困難と思われていたが、最近の多くの実験結果から、工具へのイオン注入の有効性が報告されている。イオン注入技術を摩擦・摩耗特性改善に用いた場合、他のコーティングに比べ、イオン注入による寸法変化がほとんど無いこと、改質層の密着性が良いこと、低温での処理が可能などなどの利点があげられ、英国 Harwell 研究所、米海軍研究所、我国の理化学研究所等で盛んに研究されてきた。

先述したように、鉄系の材料にイオン注入を行い、摩耗特性を調べたのは、英国 Harwell 研究所の N. E. W. Hartley^{15,16)}らが最初である。彼らは、pin-on-disc 型（ピンを回転しているディスク型の試料に押し付けることにより摩耗量を調べる方法）摩耗試験機を用いて、種々の元素をイオン注入した炭素鋼、ステンレス鋼等の摩耗量を調べた結果、注入された B^+ 、 C^+ 、 N^+ イオン等が格子間位置に存在しており、その結果、摩擦・摩耗特性の向上に有効であるとしている。

これまで、鋼材料の摩擦・摩耗特性改善のためのイオ

図7 304鋼への N^+ イオン注入材と未注入材の摩擦時間と重量減の関係、未注入材(●)、 N^+ イオン注入材(▽; 5×10^{16} , ○; 1×10^{17} , □; 2×10^{17} , △; 6×10^{17} ions/cm²)¹⁶⁾

ン注入は、 N^+ イオンを用いた研究例が圧倒的に多い。これは、 N^+ イオンビームは、比較的容易に大電流が得られやすいため処理時間が短い事があげられよう。ここでは、ステンレス鋼(304鋼)に N^+ イオンを注入して摩擦・摩耗特性を改善した研究結果をいくつか紹介する。図7および図8に N^+ イオン注入した304鋼と未注入材の摩擦時間と摩耗量の関係を示す。注入量が $1 \sim 2 \times 10^{17}$ ions/cm²の時、耐摩耗性が改善されたが、それ以下(5×10^{16} ions/cm²)でも、また、それ以上(6×10^{17} ions/cm²)でも効果が無い。これは、イオン注入材表面にマルテンサイト相および窒化物相が形成され、これらの形成により耐摩耗性が改善されたとしている¹⁷⁾。304鋼の N^+ イオン注入については、Cavalleriら¹⁸⁾も N^+ イオン注入によりFeおよびCrの窒化物が形成され、これらが摩擦による脆化層の進行を防止するとしている。ちなみに、彼らも、 3×10^{17} ions/cm²の注入量で304鋼の耐摩耗性改善に効果があるとしている。この他、イオン注入量については、 3.5×10^{17} ions/cm²で耐摩耗性向上に効果があったとした報告¹⁹⁾もあり、注入量の上限や注入エネルギーなどについては、実用化時に問題となるので、今後、詳細に検討する必要があるものと思われる。

耐摩耗性向上を目的とした非鉄金属へのイオン注入は、おもに、アルミニウムとチタンに対して処理されている研究例が多い。

アルミニウムは、軽く(鉄系材料の約1/3)、加工性熱伝導性、耐食性等に優れていることより、広く産業界で使われているが、硬度が低い事にも表面に傷がつきやすいため、表面硬度、摩擦・摩耗特性が改善され

図8 往復動トライボテスターによるAISI304材への N^+ イオン注入材と未注入材の繰り返し回数と重量減の関係(荷重5N, 速度150 cycle/min, N^+ イオン注入量 3×10^{17} ions/cm²)¹⁸⁾

ば、さらに、その用途が広がることが期待される。したがって、アルミニウムに対しては、摩擦・摩耗特性改善、硬度向上を目的として、高濃度の N^+ イオンを注入して、アルミニウム表層に準安定な結晶質の AlN 合金層を形成させた研究例が幾つか報告されている。大平ら^{20~22)}の研究によれば、エネルギー50~150 keV、注入量 5×10^{17} ions/cm² 以上でアルミニウムへ N_2^+ イオンを注入することでアニールすることなく、室温でアルミニウム表層に AlN を形成出来るとしている。

また、チタンは、先述の如く、耐食性に優れた材料であり、広く産業界で使用されているが、焼き付きやすい材料のため摺動部品等に使用する場合には問題を生じる時がある。筆者らもこれらの問題点を改善する目的で、各種元素のイオン注入により摩擦・摩耗特性向上について調べており、その一端を紹介する¹⁴⁾。チタン基板へ N^+ 、 Mo^+ 、 P^+ の各イオンを注入した材料について ball-on-plate 型 (pin-on-disc 型と同様ピンの代りにボールを回転する試料に押し付けて摩耗量を測定する) 摩擦係数測定装置で動摩擦係数の経時変化を測定した。その結果を図9に示す。なお、相手材は直径10 mm の Al_2O_3 ボールであり荷重20 g、摺動速度100 mm/min の条件で実施した。未注入材は、測定当初から動摩擦係数が0.5前後であるのに対して、 N^+ イオンを注入した材料では0.4、 Mo^+ イオン、 P^+ イオンを注入した材料では0.1~0.2と非常に低い値であった。なお、 N^+ イオンを注入した材料は、17回の繰り返しで動摩擦係数が急激に上昇し、未注入材と同程度の値になった。いずれも50回の繰り返し後、表面のSEM (走査型電子顕微鏡像) 観察とイオン注入材表面の硬度測定を行なった。まず、 N^+ イオン注入の場合は、若干 (20%程度) の硬度増加が見られたが、SEM 観察では未注入材と同じ摩耗痕形状を示していた。摺動時前半の摩擦係数は、未注入材に比べて小さく、摩耗性の改善がうかがえたが、後半において、摺動による摩耗が進み、 N^+ イオン注入による改質層が消耗して基板の露出が起こったものと考えられる。一方、 Mo^+ イオン、 P^+ イオンを注入した材料での摩耗痕は、未注入材に比べ、単純な形状をしており摩耗時の掘起こしが小さかったが、硬度は、ほとんど増加がみられなかった。これらの結果だけでは、 Mo^+ イオン、 P^+ イオン注入材料の摩擦・摩耗特性の向上の原因を明らかに出来ないが、現状では、 Mo^+ イオン、 P^+ イオンの注入により接触部の凝着に起因した摩耗が抑えられたものと考えている。

いずれにしても、これまでの測定結果からでは、これからイオン注入による摩擦・摩耗特性が変化した理由については明確でなく、今後、詳細な実験や解析が必要であ

図9 チタンへの N^+ イオン、 Mo^+ イオン、 P^+ イオンおよび未注入材の動摩擦係数の経時変化¹⁴⁾

る。イオン注入により摩擦・摩耗特性が変化する理由として、①表面硬度上昇、変形抵抗変化、②相手材との凝着現象の変化、③イオン注入時のスパッタによる表面清浄効果、④摩擦時の表面酸化挙動の変化などが考えられるが、実用面での摩擦・摩耗特性との相関については、いまだ、十分解明されていないところであって、今後の研究課題である。

紙数の関係から、数例の研究紹介になったが、最近、本技術関係では我国第一人者の一人である岩木らによるイオン注入の表面改質技術に関する成書²³⁾が出ているので参照されたい。

5. おわりに

以上述べてきたように、イオン注入により、従来の熱平衡技術ではできないような合金や物質の生成やあるいは表層部だけの合金化等により、金属材料の耐食性や摩擦・摩耗特性の著しい改善が期待できることは、我々、腐食防食分野の研究に従事している者にとって非常に魅力的である。しかしながら、今までは、イオン注入すれば何かが起こるといった期待で検討されてきた例が多いようであるが、これからは、イオン注入すれば何かが出来るかといった応用・実用面にも目を向けて行かなければ、この技術の益々の発展が望めないことも事実である。また、応用・実用化に当たっては、将来、大面積かつ複雑形状部品への適用化装置の開発が是非とも必要であり、装置メーカー、材料メーカー共々協力、努力して技術確立を図っていくことが必要であろう。

なお、本報告は、通産省工業技術院の大型プロジェクト「超先端加工システムの研究開発」の一部である。

〔文 献〕

- 1) 腐食損失委員会：防食技術，**26** (1977) 401.
- 2) 岩木正哉：第17回工業材料技術シンポジウム要旨集（日本能率協会，1987）.
- 3) 難波 進編著：イオン注入技術，エレクトロニクス全書 8，工業調査会（1975）.
- 4) S. T. Picraux, E. P. Eernisse and F. L. Vook: "*Application to Ion Beam to Metals*", Plenum Press (1973).
- 5) J. F. Ziegler: "*New Uses of Ion Accelerators*", Plenum Press (1975).
- 6) N. E. W. Hartley, G. Dearnaley and J. F. Turner: Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, **423** (1973).
- 7) V. Ashworth, W. A. Grant, R. P. M. Procter and T. C. Wellington: Corrosion Science, **16** (1976) 393.
- 8) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter: corrosion Science, **16** (1976) 775.
- 9) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter: Corrosion Science, **17** (1977) 947.
- 10) V. Ashworth, W. A. Grant, R. P. M. Procter and E. J. Wright: Corrosion Science, **18** (1978) 681.
- 11) Y. F. Wang, C. R. Clayton, G. K. Hubler, W. H. Lucke and J. K. Hirovonen: Thin Solid Films, **63** (1979) 19.
- 12) B. S. Covino, B. D. Sartwell and P. B. Needham: J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 370.
- 13) 例えば Y. Okabe, M. Iwaki and K. Takahashi: Materials Science and Engineering, **90** (1987) 223.
- 14) 降矢 喬，杉崎康昭，佐藤廣士：発表準備中.
- 15) N. E. W. Hartley, W. E. Swindlehurst, G. Dearnaley and J. F. Turner: J. of Materials Science, **8** (1973) 900.
- 16) N. E. W. Hartley: Tribology, **8** (1975) 65.
- 17) S. Fayeulle and D. Treheux: Nucl. Instrum. Methods Phys Res Sect B, **19/20** (1987) 216.
- 18) A. Cavalleri, L. Guzman, P. M. Ossi and I. Rossi: Scr. Metal, **20** (1986) 37.
- 19) W. C. Oliver, R. Hutchings and J. B. Pethica: Met. Trans., **15A** (1984) 2221.
- 20) S. Ohira and M. Iwaki: Proc. 16th Symp. Ion Impl. and Submicron Fabrication, **43** (1985).
- 21) S. Ohira and M. Iwaki: Proc. 9th Symp. ISLAT '85, (1985) 43.
- 22) 大平重男，川島健一，岩木正哉：第33回春季応用物理学会講演予稿集，4p-z-14 (1986) 344.
- 23) 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刊（昭和62年8月）.