



Title	反応性イオンプレーティング法によるチタン窒化物皮膜の膜質制御に関する研究
Author(s)	三浦, 健一
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44643
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	三 浦 健 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 2 4 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	反応性イオンプレーティング法によるチタン窒化物皮膜の膜質制御に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 碓井 建夫 (副査) 教 授 三宅 正司 教 授 藤本 慎司

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、中空陰極放電法によるチタン窒化物皮膜の形成において、被覆条件と膜質の関係について詳細に調べた上で、両者の間に潜在する本質的な膜質支配因子を見出し、これら 3 者の因果関係を明らかにすることによって、イオンプレーティング法における膜質制御に関する基礎的知見を提示したものであり、全体を 10 章で構成している。

第 1 章では、イオンプレーティング法における膜質制御の重要性および必要性について述べた上で、本研究の背景と目的を明示した後、本論文の構成についてまとめている。

第 2 章では、チタン窒化物皮膜のもっとも基本的な性質である硬さを膜質として取り上げ、被覆条件との関係を明らかにした上で、硬さを本質的に支配している因子として皮膜の結晶粒径に着目し、硬さと結晶粒径の間に Hall-Petch 則と全く同様の関係が成立することを明らかにしている。

第 3 章では、チタン窒化物皮膜の膜質を議論する上で、正確な皮膜組成の把握が重要となることから、EPMA における定量補正法である ZAF 法を基本として、薄膜に対して適用可能な定量補正法を考案するとともに、実際にチタン窒化物薄膜および厚膜に適用することによってその妥当性を立証している。

第 4 章では、EPMA によるチタン窒化物皮膜中の不純物酸素濃度の定量精度について、XPS およびイオン注入法を併用した SIMS による分析結果と詳細に比較検討し、チタン窒化物皮膜中の不純物酸素の定量分析に EPMA を適用することの優位性について提示している。

第 5 章では、皮膜のモル比 $[N]/[Ti]$ に着目し、被覆条件との関係を明らかにした上で、皮膜硬さとの関係について検討を加え、TiN 単相皮膜および α -Ti 相が主たる構成相である皮膜において硬さが強い $[N]/[Ti]$ 依存性を示すことを明らかにしている。

第 6 章では、皮膜中の不純物酸素濃度に着目し、被覆条件との関係を明らかにした上で、皮膜硬さとの関係について検討を加え、不純物酸素が皮膜形成過程において結晶粒の成長を阻害し、そのことを通じて硬さを上昇させていることを明らかにしている。

第 7 章では、皮膜に内在する圧縮応力に着目し、被覆条件との関係を明らかにした上で、皮膜表面に平行な面間隔および硬さの圧縮応力依存性について明示し、さらに、圧縮応力に影響を及ぼす因子について検討を加え、硬さが圧縮応力および結晶粒径に強く依存していること、そして、圧縮応力および結晶粒径の制御因子について明らかにしている。

第8章では、チタン窒化物被覆基材の耐食性を議論する上でもっとも重要となる皮膜の環境遮断性を膜質として取り上げ、被覆条件との関係を明らかにした上で、皮膜の環境遮断性を劣化させる欠陥を特定するとともに、その発生原因の一つが皮膜に内在する圧縮応力であることを明らかにしている。

第9章では、チタン窒化物被覆基材の耐食性について着目し、腐食環境下で腐食孔が拡大する速度を定量的に考察することによって、皮膜に内在する圧縮応力が腐食環境下でのチタン窒化物被覆基材の腐食進行を促進させることを明らかにしている。

第10章では、本研究を通じて得られた結論を総括し、成果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

近年、表面改質技術は、新製品の開発において重要視される技術に位置付けられており、特に物理蒸着法の一つであるイオンプレーティング法による化合物被覆処理はその市場規模を飛躍的に拡大させている。しかし、イオンプレーティング法では制御パラメーターが多く、形成される皮膜の性質が被覆条件によって大きく変動するだけでなく、被覆条件以外の因子も膜質に大きく影響することが知られており、イオンプレーティング法による皮膜形成において膜質制御はきわめて重要となる。本論文では、中空陰極放電(HCD)法により形成されるチタン窒化物皮膜について、被覆条件と膜質の関係を詳細に調べた上で、両者の間に潜在するはずである本質的な膜質支配因子を見出し、これら3者の因果関係を明らかにしている。HCD法によるチタン窒化物皮膜の形成を対象としているが、得られた知見は成膜方式や化合物皮膜種を超越した膜質制御に関する普遍的な知見となっている。

本研究で得られた主な成果は次の通りである。

- (1)チタン窒化物皮膜の硬さが皮膜の結晶粒径に依存することを見出し、両者の間に Hall-Petch 則と全く同様の関係が成立することを明らかにしている。
- (2)EPMA における定量補正法である ZAF 法を基本として、薄膜に対しても適用可能な新しい定量補正法を考案し、実際にチタン窒化物薄膜および厚膜に適用することによりその妥当性を立証している。さらに、EPMA によるチタン窒化物皮膜中の微量な不純物酸素濃度の定量精度についても吟味し、微量元素分析に優れるといわれる SIMS による結果と比較検討することによって、EPMA による結果が十分な定量精度を有することを提示している。
- (3)チタン窒化物皮膜の硬さが不純物酸素濃度に対して強い依存性を示すことを見出し、不純物酸素の混入は皮膜形成過程での結晶粒の成長を阻害し、そのことを通じて皮膜硬さに影響を及ぼしていることを明らかにしている。
- (4)チタン窒化物皮膜中に非常に大きな圧縮応力が存在することを明示し、圧縮応力が大きな皮膜ほど結晶粒が微細化、そして、高い硬さを有することを見出している。結晶粒の大きさは皮膜形成過程での構造緩和の程度に依存しており、基板温度、イオンの衝撃、不純物が構造緩和を阻害する因子であることを特定し、これらの因子が皮膜に残留する圧縮応力にも影響を与え、それらを通じて皮膜硬さを変化させていることを明らかにしている。
- (5)チタン窒化物被覆基材の耐食性に大きな影響を与える皮膜の環境遮断性は、皮膜特有の柱状晶構造よりむしろ皮膜に存在する大きさ数 μm 程度のマクロ欠陥に依存しており、その発生原因が皮膜に内在する圧縮応力であることを明らかにしている。また、皮膜に内在する圧縮応力は、腐食環境下において下地基材が腐食して皮膜が欠落することにも影響を与え、腐食の進行を促進させることを定量的に明らかにしている。

以上のように本論文は HCD 法によるチタン窒化物皮膜の形成を通じて、EPMA による薄膜にも適用可能な新しい定量補正法の考案も含め、被覆条件と皮膜硬さ、環境遮断性、そして、皮膜の結晶粒径、モル比[N]/[Ti]、不純物酸素濃度、圧縮応力との関係を詳細に明示した上ですべての因果関係を明らかにしている。本研究を通して得られた知見は成膜方式や化合物皮膜種を超越した膜質制御に関する普遍的知見と言えるもので、物理蒸着法による機能性皮膜形成の分野の発展に寄与するところが大い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。