

研究課題名 異種金属多層めっきによる高機能ナノ構造バルク材料の作製

研究代表者名
北海道大学・大学院工学研究院・坂入正敏

研究分担者名
北海道大学・大学院工学研究院・三浦誠司
東北大学・金属材料研究所・永田晋二

1. はじめに

金属材料の結晶粒を微細化することは、資源戦略やリサイクルの観点から問題を生じる可能性がある元素の添加に対して、バルクのもつ特性を極限まで引き出し、高い機械的、電気的な特性を得ることが可能である。

従来の結晶粒微細化法は、大塑性変形を利用する ECAP 法や ARB 法等が主流である。しかし、これらの手法は、大応力を必要とする、試料のサイズや強度に制限がある等の問題点を有している。更に、組織形成プロセスの中心である再結晶核発生頻度や転位間の反発などのサイズスケールに従った微細化の下限に突き当たる可能性がある。これらの問題を解決するには、微細構造を積み上げる新規なボトムアップ型プロセスが必須である。そのため、本研究においてはナノ構造バルク材の新たな作製法として電気めっきを基礎とした、異種金属多層めっきによる高機能ナノバルク板材の作製手法に着目し、その手法を確立した。

しかし、その微細構造、電気的特性や機械的性質についてはまだ十分に解明されていない。本申請では、ニッケル-銅の層を交互にめっきで形成する際の電気量と層厚さの関係と精度について調査するとともに、形成した異種金属多層めっき膜のみの機械的性質を調査する手法を確立し、その引っ張り強度を調査することである。

2. 研究経過

i) ニッケル-銅多層膜の作製

a) 基板とその前処理：チタン板を所定のサイズに切り出し、機械研磨、エタノールと蒸留水中で洗浄し、端部をシリコン樹脂で被覆した。

b) 電気めっき：2種類のめっき溶液を用い、交互に直流めっきを行うバッチ法により多層膜を形成した。具体的には、銅めっき溶液（硫酸銅と硫酸）とニッケルめっき溶液（硫酸ニッケルとホウ酸）中に、交互に基板を浸漬することで多層膜を形成する。そのさい、各めっき溶液中における浸漬時間を電気量と電流効率から所定の厚さになる時間に制御した。尚、積層数は装置の繰り返し回数により制御した。

ii) 多層膜の構造解析と物性測定

a) 基板から多層膜のみを剥離し、微小引っ張り試験用試験片に打ち抜きパンチで加工して Fig. 1 のように治具に接着材で固定し、引っ張り試験を行った。尚、本装置は顕微鏡にて動画撮影が可能である。

b) 基板から多層膜のみを剥離し、金属材料研究所にて高エネルギーイオンビーム修飾皮膜調整装置(RBS)を用い深さ方向の元素分布と周期構造を分析した。

d) 表面及び破断面の構造と組成分布を走査型電子顕微鏡 (SEM/EDS)より観察した。

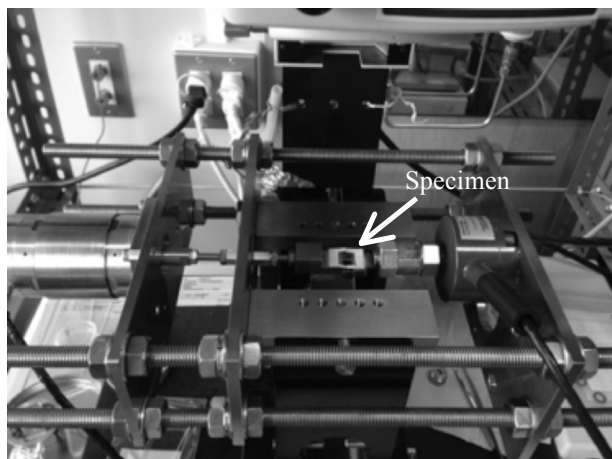


Fig. 1 Photo of tensile test equipment.

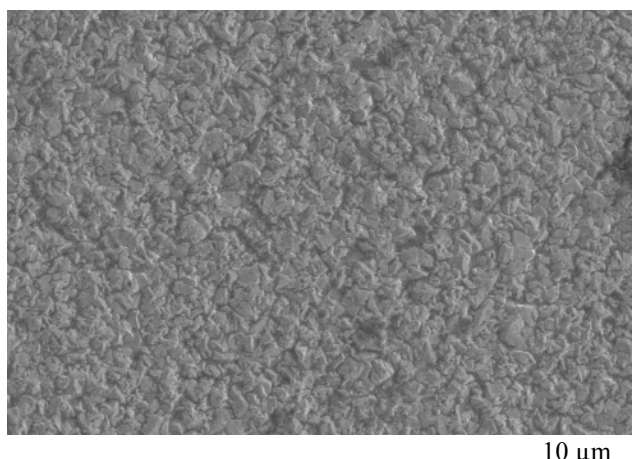


Fig. 2 SEM surface image of Ni layer.

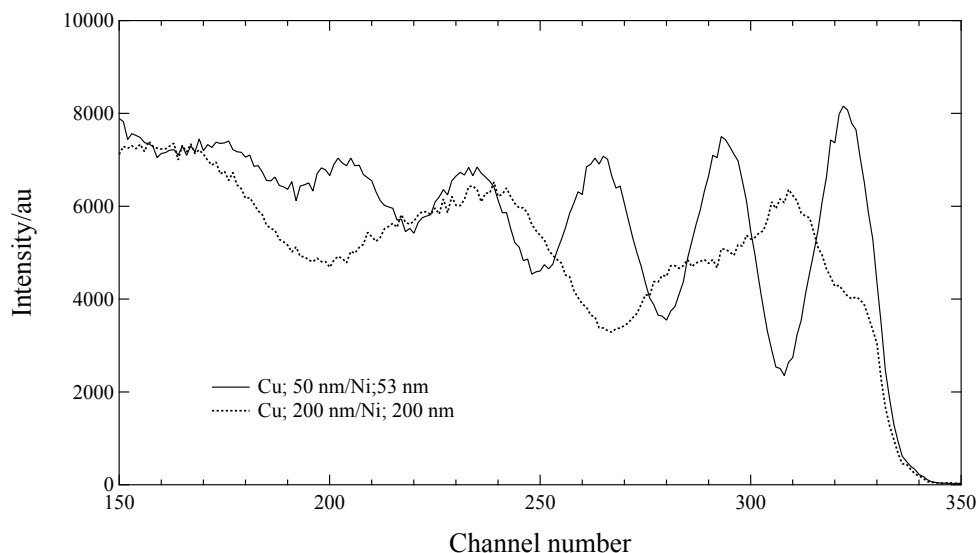


Fig. 3 RBS spectra of Cu/Ni deposit film with different layer thickness.

3. 研究成果

Ti 基板に適切な前処理をすることで、めっき中にめっき膜自体の内部応力による膜の剥離を防ぎ、めっき後に形成した層のみを剥離することが可能である。本研究においては、最初に Cu 層を形成し、最終を Ni 層としている。めっき層を基板から剥離後に、Ti 基板上に形成した Cu 層表面を観察したところ、基板の構造と同様（研磨によるきずの形態など）の表面形態であった。

Fig. 2 に 200 nm に層の厚さを制御して形成しためっき膜 (Ni) の SEM 写真を示す。表面には数 μm の微細構造を有していることがわかる。

Fig. 3 に各層の厚さを変えて作製しためっき膜の RBS による深さ方向分析結果を示す。どちらの試料においても、スペクトルに周期構造がみられ、その幅と間隔は単相厚さが厚くなるに従って長くなることがわかる。シミュレーションにより層の厚さと組成を調査したところ、どちらの試料においても電気量より予測された厚さと一致した。更に単層の厚さが厚い ($1\ \mu\text{m}$) 試料では、スペクトルに周期構造はみられなかった。

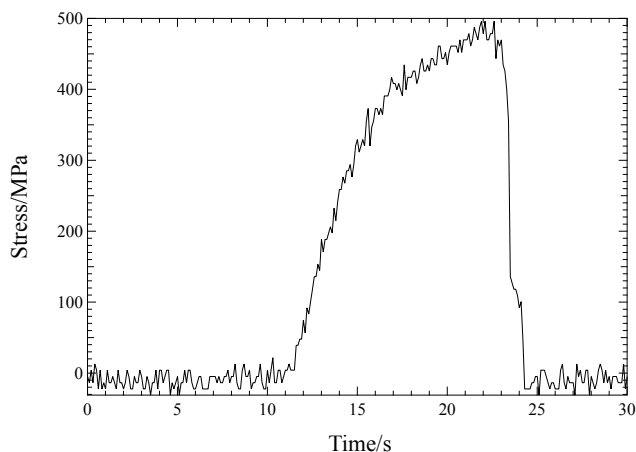


Fig. 4 Stress as a function of time during tensile tests.

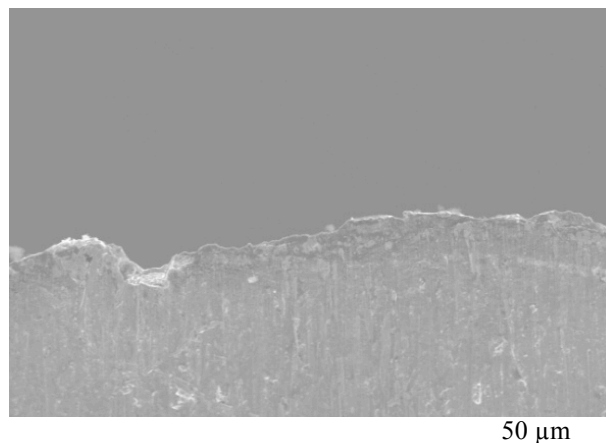


Fig. 5 SEM images at broken area.

Fig. 4 に各層の厚さを約 $1\ \mu\text{m}$ に制御し、12 層 (Cu: 6 層, Ni: 6 層) 形成した試料の引っ張り試験の結果を示す。応力は、初期に急激に増加し、その後、塑性変形量約 0.2% で緩やかになり破断に至っている。他の試料でも同様の結果が得られ、本めっき膜の降伏応力は 400 MPa 程度とかなり高いことがわかった。

Fig. 5 に試験後の破断部の SEM 写真を示す。破断部は、直線的ではなく、Fig. 2 に示したような微細構造と関係するような形態でもない。破断部を拡大して観察した結果、積層構造が確認され、その部分を EDS により分析したところ、各層は Cu と Ni であることを確認した。また、引っ張り試験時の様子を動画撮影に成功し、破断終期に、進行方向が急激に変化することがわかった。しかし、破断挙動の詳細は不明である。

4. まとめ

Cu/Ni 多層膜を各層の厚さを制御してめっきにより形成可能であることを、RBS による深さ分析と断面観察から確認した。薄膜の引っ張り試験法を確立し、形成しためっき膜の強度が測定できた。

研究課題名 電界効果による電子物性制御の研究

研究代表者名

一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・小野新平

1. はじめに

本研究では、イオン液体に電圧を印加した際に、イオン液体と物質の間の界面に形成される電気二重層を利用して、電氣的に材料の新機能開拓を可能にする手法—電気二重層による電界効果—を確立することを目的に研究を行った。具体的には、電界効果により BCS 超伝導体の電荷量を制御し、超伝導転移温度 (T_c) の変調に挑戦した。BCS 超伝導体の超伝導転移温度は、フェルミ順位の電荷状態密度に依存することが知られている。しかし、BCS 超伝導体の電荷量を、化学置換などの方法では、変調量に限りがあり、ほとんど T_c がほとんど変化しないことが知られている。そこで、イオン液体の電気二重層を用いた電界効果によりフェルミ順位の電荷状態密度を変化させ、 T_c が電界によって制御できるのか調べた。

2. 研究経過

BCS 超伝導体として、Al 薄膜を選択して実験を行った。スパッタリング装置を利用して、シリコン基板上に Al を 2nm 程度蒸着し、その後、大気中での Al の酸化を防ぐため 0.5nm 程度の MgO 薄膜を Al の保護膜として蒸着した。この薄膜を 4 端子測定ができるように加工し、低温までの輸送特性の測定を行った。次に試料の上に、イオン液体を 50% 含有する固体電解質シートを載せて、ゲート電圧を印加することで、Al 表面に高密度電荷注入を行い、ゲート電圧印加の前後で抵抗率の変化、及び超伝導転移温度の変化を調べた。

3. 研究成果

作製した Al 薄膜の抵抗率の温度依存性を測定したところ、試料の超伝導転移温度は、1.1K であった (図 1)。Al 薄膜は、10nm 程度まで膜厚が薄くなるにつれて T_c が上昇することが知られているが、2nm 程度の極薄膜では、その傾向から外れている。これらの試料の上に、固体電解質シートをのせ、ゲート電圧を印加したところ、正のゲート電圧 (Al 薄膜には、電子が注入される) に対して、抵抗率が增加していく振る舞いを観測した (図 2)。この振る舞いは、ゲート電圧が 6V 以下であれば可逆であるが、イオン液体の電位窓以上である 8V 以上の電圧に対しては非可逆であり、8V の電圧を印加すると Al 薄膜が電気化学反応によりダメージを受けることを示唆している。6V 以下のゲート電圧による抵抗率の増加は、ゲート電圧の印加による電荷注入によるものであると考えられる。

次に超伝導転移温度のゲート電圧による変化を見たところ、 $\pm 3V$ のゲート電圧の変調では、抵抗率の大きさは変化するものの、 T_c の変化を観測することができなかった (図 3)。現時点では、ホール係数の測定ができていないため、実際にどの程度のキャリア変調ができていのかかわかっていないが、抵抗率の変化ほど T_c の変調が得られないことを示唆している。

4. ま と め

我々は、金属材料の抵抗率を電界効果によって制御することを明らかにした。しかし、現時点では、ホール係数の測定を行っていないので、ゲート電圧の印加によりどの程度、Al 薄膜に電荷注入ができていのか明らかになっていない。したがって、ホール係数の測定を行い、どの程度の電荷変調をしているのか明らかにする。また、Nb など、フェルミ面近傍の DOS の変化量の大きい他の BCS 超伝導体を用いて、同様な実験を行い、BCS 超伝導体の電界効果による T_c の変調に挑戦していきたい。

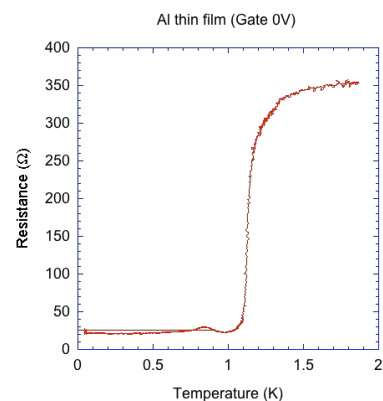


図 1 作製した Al 薄膜の T_c 近傍での抵抗率の温度依存性

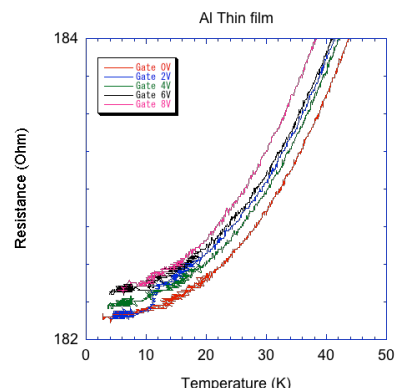


図 2 イオン液体の電気二重層を用いて Al 薄膜にゲート電圧を印加した際の抵抗率の温度依存性。正のゲート電圧を印加するにつれて、抵抗率が上昇していることがわかる。

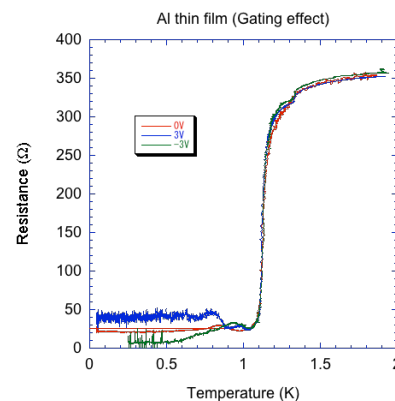


図 3 T_c 近傍での抵抗率の温度依存性。ゲート電圧を変化させても、 T_c はほとんど変化していない。

研 究 課 題 名

TNTZ 合金の表面形状がハイドロキシアパタイト被膜の密着強度に与える影響
ーハイドロキシアパタイト被膜のチタン基材に対する密着強度ー

研究代表者名

北見工業大学・機器分析センター・大津直史

研究分担者名

北見工業大学・機器分析センター・角地優子
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、趙研、新家光雄

1. はじめに

骨折や脊椎の固定のための骨固定具、歯科インプラント、人工股関節などの素材として、チタンが、近年使用されている。チタンは、生体適合性に優れ、整形外科および歯科領域におけるインプラント材料として十分な応用例があるが、チタンのヤング率 (120 GPa) は、皮質骨 (約 20 GPa) よりもはるかに大きいため、掛かった荷重の大部分をチタン材料が受け止めてしまい、骨に対する力学的刺激が不足して、結果、骨吸収が起こることも問題視されている (ストレスシールドイング)。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)合金は、骨に近い弾性率となるように設計・開発された合金であり、このストレスシールドイングの問題を克服できる材料として期待されている。この合金は、骨と直接接着する特性 (オッセオインテグレーション) を持つことが知られているが、その接着面積や接着するまでの期間の長さ等の問題が指摘されている。合金の表面を骨の無機成分であるハイドロキシアパタイト(HAp)で修飾することで、骨との親和性を改善することができるが、表面を HAp 膜で修飾する際、基材である TNTZ 合金との密着性が重要となる

我々の研究グループでは、骨親和性を向上できるこのハイドロキシアパタイト被膜を、スラリー状処理剤を利用した熱化学処理によって、チタンおよびチタン基材上に、簡便に形成できる技術を開発した。この処理は、特別な道具、試薬、技術などを一切必要としない。さらに熱拡散を利用するので、傾斜的な被膜ー基材界面が形成でき、高い被膜密着強度が期待できる。そこで本研究では、この処理を利用して、高い密着性を有するハイドロキシアパタイト被膜を TNTZ 合金表面に形成し、骨親和性と力学的適合性を併せ持つ、新しいインプラント材料を製造することを目指した。

2. 研究経過

本研究課題の最終的目標は、高い密着性を示す HAp 被膜を TNTZ 合金表面に形成し、骨親和性と力学的適合性を併せ持つ、新しいインプラント材料を製造することである。この目的を果たすため、本年度は、まず基材として純チタン材料を選択し、スラリー状処理剤を利用して、種々の熱反応条件で HAp 被膜を形成し、その密着強度と処理条件の関係を明らかにすることを目指した。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

- ① チタン基板を、#2400 のエメリー紙およびコロイダルシリカを用いて、その表面を鏡面状態になるまで研磨した。
- ② ハイドロキシアパタイト粉末と蒸留水を混練することによって調整したスラリー状処理剤に、チタン基材を完全に埋没させた。
- ③ 基材を含むスラリー状処理剤を、汎用電気炉を用いて、大気雰囲気下で熱処理した。尚、このときの熱処理条件を 500℃～750℃の範囲で変化させた。
- ④ 処理後試料の表面形状を SPM で、断面を TEM でそれぞれ評価した。
- ⑤ 形成した被膜の密着強度を、ナノスクラッチ試験機を用いて評価した。剥離位置の決定には SEM を用いた。

尚、実験①～④は北見工大にて実施し、⑤は東北大金研にて実施した。

4. 実験結果

図1は、各熱処理条件で被膜形成したチタン基材表面のSPM像である。750℃で処理した表面には、高さ500 nm程度の凹凸が観察される。これは、熱処理による酸化物スケール形成に起因するものと考えられる。他方、500℃および625℃で処理した表面は比較的平滑である。500℃、625℃および750℃で処理したチタン表面の平均算術粗さは、それぞれ、18.3、22.1および124 nmであった。

図2は、625℃および700℃の条件で被膜形成した試料の断面TEM像である。基材表面は、被膜の覆われており、その膜厚は、625℃でおよそ200 nm、700℃でおよそ1000 nmであることがわかる。すなわち、熱処理温度を上昇させることで、酸化物を含む被膜成長が促進され、表面被膜粗さおよび膜厚が増大することがわかった。

図3は、種々の温度で形成した被膜とチタン基材の間の密着強度を、ナノスクラッチ法で評価した結果である。550℃以下で形成した被膜は、膜厚が薄いため、評価できなかった。密着強度は、処理温度625℃のときに最大値を示し、その後、温度増加に伴い低下していくことがわかる。SPMおよびTEMの結果より、処理温度の上昇により、被膜膜厚が増大し、さらに、表面粗さも増大していることがわかっている。すなわち、処理温度を増大させると、機械的強度が低いチタン酸化物被膜の成長が進み、このことによって、被膜の内部破壊が起こりやすくなり、密着強度が低下していくと考えられる。あるいは、温度上昇による表面粗さの増大が、表面摩擦力の増大へとつながり、これがスクラッチ試験の結果に影響を及ぼしたと考えられる。

4. まとめ

本研究では、スラリー状処理剤を利用して、種々の熱反応条件で純チタン表面にHAp被膜を形成し、その密着強度をナノスクラッチ法で調べることで、高密着性被膜を形成するために適切な温度処理条件を探索した。密着強度は、処理温度625℃のときに最大となり、その後、温度増加に伴い低下していくことがわかった。これは、処理温度を増大によって、機械的強度が低いチタン酸化物被膜が成長し、被膜内部から破壊するためであると考えられる。密着強度に着目した場合、最適な熱処理温度は625℃であると結論づけられる。今後は、この条件を用いて、TNTZ合金への被膜形成を試みる予定である。

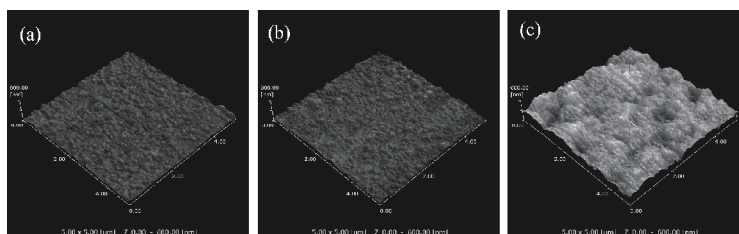


図1. 種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面のSPM像：(a) 500℃、(b) 625℃、(c) 750℃

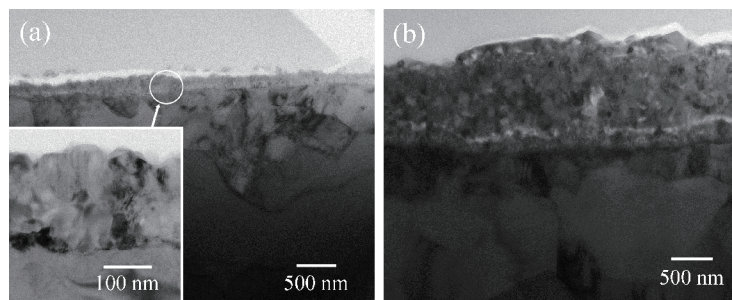


図2 種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面の断面TEM像：(a) 625℃、(b) 700℃

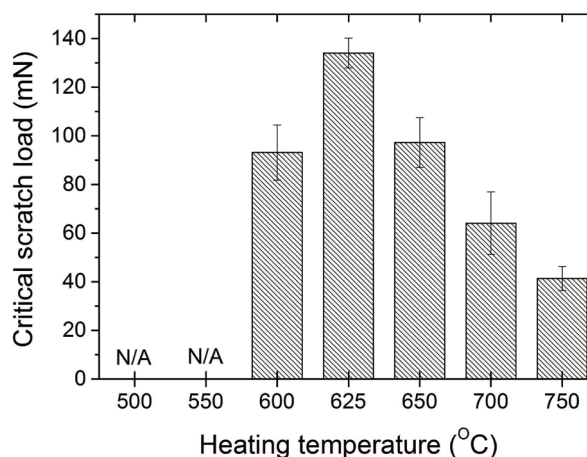


図3 ナノスクラッチ試験にて評価した、種々の熱処理条件で被膜形成したチタン材料表面の密着強度

研究課題名

生体金属材料における金属溶出抑制のための新しい酸素プラズマ表面処理法の開発

研究代表者名

茨城大学・大学院理工学研究科・佐藤成男

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・我妻和明、佐藤こずえ、荒井勇喜
茨城大学・工学部・加藤倫彬、徳能雄大

1. はじめに

高機能生体合金の開発において、特性発現に有用な元素が生体内では毒性を示す例がある。このため、組成選択に制約ができ、材料開発のボトルネックとなる場合がある。そこで生体中への毒性元素溶出を抑制するプラズマ表面処理法の開発を行っている。プラズマガスとして、酸素、または窒素を利用し、それぞれ酸化層、窒化層を形成させることで化学的に安定な表面改質が実現できる。一方、プラズマの生成条件により酸素や窒素の励起状態は大きく変化するため、合金との表面反応プロセスも多様に変化にする。従って、幅広い応用を目指す場合、プラズマ励起状態の制御、並びに励起状態に依存する金属との表面反応素過程の理解が不可欠となる。これを踏まえ、プラズマ励起状態制御法の確立と、合金との表面反応機構の学理解明を研究目的とする。

2. 研究経過

金属材料のプラズマ窒化処理は通常、数時間の処理時間を要する。これは一般に利用するグロー放電プラズマではプラズマガスを低真空にするため、励起される窒素の数密度が小さくなるためである。この問題を解決するため、大気圧プラズマを実現する Okamoto-cavity を利用したマイクロ波誘導プラズマ (MIP) による窒化処理法を開発した¹⁾。大気圧プラズマにより、僅か 1 分の処理時間でマイクロメートル厚さの窒化層を形成させることに成功した。一方、窒素プラズマの励起状態については明らかになっていない。そこで、本研究では Okamoto-cavity MIP における窒素の励起状態について解析し、その特徴を議論する。

3. 研究成果

Fig. 1 は、高純度鉄 (HP-Fe) 基板を Okamoto-cavity MIP により 40 s で窒化処理した試料の深さ方向元素プロファイルである¹⁾。1 分以内の短時間でマイクロメートル厚さの Fe₄N 層と窒化オーステナイト層が形成されたことがわかる。窒化層の厚さは MIP の出力により変化し、高出力にすることで成膜速度を著しく向上できることがわかる。

窒素分子励起状態からの脱励起に伴う発光から励起子の数密度の相対的な変化を見ることができる。Fig. 2 は N₂ 分子バンドヘッド (337.13、357.69 nm) と N₂ 分子イオンバンドヘッド (391.44、427.81 nm) のマイクロ波出力に対する変化である²⁾。いずれの発光強度もマイクロ波出力に伴い単調に増加している。つまり、マイクロ波出力により励起窒素分子、および励起窒素分子イオンの数密度の増加が、窒化層形成を加速した一因と考えられる。

Fig. 3 は N₂ 分子バンドヘッド (337.13nm) に対する N₂ 分子イオンバンドヘッド (391.44 nm) の強度比の変化である²⁾。マイクロ波出力の増加に伴い、N₂ 分子イオンバンドヘッドの割合が増加することがわかる。

N₂ 分子バンドヘッドの解離経路は次の通りである。

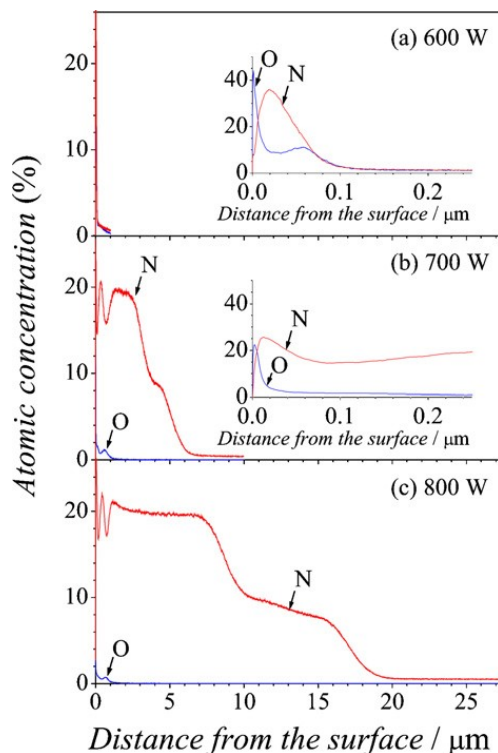
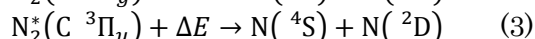
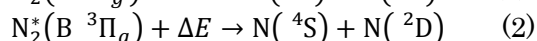
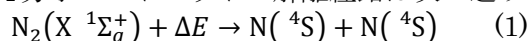
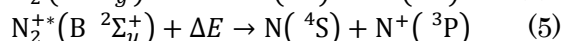
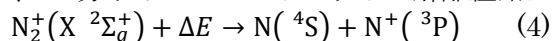


Figure 1. GD-OES depth profiles of nitrogen and oxygen for the HP-Fe specimen nitrided at (a) 600, (b) 700, and (c) 800 W. Insets are magnification in the vicinity of the surface¹⁾.

また、 N_2 分子イオンバンドヘッドの解離経路は



である。これら経路により窒素原子または窒素原子イオンが形成される。窒素原子イオンが窒化反応により活性であることを踏まえれば、(4), (5)の経路を辿る N_2^+ の数密度が高い高出力条件が表面窒化層形成に有利に作用することが示唆された。

4. ま と め

Okamoto-cavity MIP における表面窒化層形成に対するプラズマ中窒素の励起状態に対する解析を行った。マイクロ波出力が高くなるにつれ、窒化層形成は加速される。この一因として励起窒素分子、および励起窒素分子イオンの数密度の増加が一因と考えられる。また、さらに、マイクロ波出力と共に励起窒素分子に対する励起窒素分子イオンの数密度比が増加し、励起窒素分子イオンの解離過程で形成する窒素原子イオンを促進することが推測された。

1) S. Sato, Y. Arai, N. Yamashita, A. Kojyo, K. Kodama, N. Ohtsu, Y. Okamoto, and K. Wagatsuma, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 7574

2) S. Sato, Y. Arai, K. Wagatsuma, *Anal. Sci.*, **2014**, 30, 1

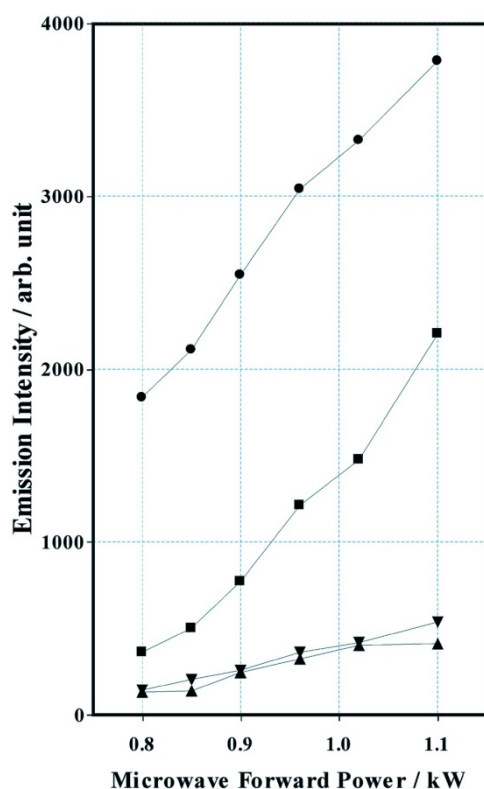


Fig. 2 Variations in the emission intensity of band heads of nitrogen molecule/molecule ion: N_2 337.13 nm (circle), N_2 357.69 nm (inverted triangle), N_2^+ 391.44 nm (square), and N_2^+ 427.81 nm (triangle), as a function of the microwave forward power supplied to the nitrogen MIP. Plasma gas: N_2 2.3×10^{-4} m³/s; central gas: N_2 0.83×10^{-4} m³/s; observation height: 14 mm above the front plate of the cavity²⁾.

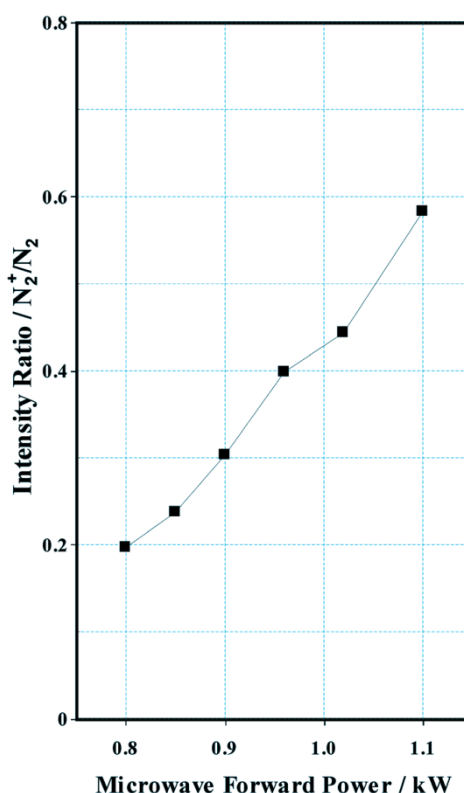


Fig. 3 Variation in the intensity ratio of the band head of N_2^+ 391.44 nm to N_2 337.13 nm as a function of the microwave forward power supplied to the nitrogen MIP²⁾. The measuring conditions are the same as in Fig. 2.