

氏 名 ( 本 籍 )	三 宅 猛 司 (愛知県)
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 号 番 号	甲 第 171 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 14 年 3 月 25 日
専 攻	物質工学専攻
学 位 論 文 題 目	電析法による多層膜の作製とその特性に関する研究 (Studies on preparation of multilayers by electrodeposition and their properties)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 箕 浦 秀 樹 (副査) 教 授 橋 場 稔 教 授 竹 内 豊 英 助教授 杉 浦 隆

## 論 文 内 容 の 要 旨

多層膜とは、異なる金属層を原子オーダーから数十ナノメートルオーダーの膜厚で交互に規則的に積層させた材料であり、これにより従来にはない新材料を創製したり、材料に新たな機能を付与しようとするものである。この作製には今まで主として、スパッタ法や蒸着法などに代表される乾式法を用いた作製が主流であったが、この方法では、特性は良好であるものの、高真空技術や基板温度の高度制御技術が必要不可欠である。これに対して、もし湿式法としての電析法が可能であれば、低温プロセス化が可能で、低環境負荷型であり、成膜速度も速くでき、低コスト化も可能であることなどの利点があるものの、得られる膜の組成や構造の精密な制御に難があるとされてきた。

本論文は、電析法による多層膜作製を取り上げたもので、とりわけ一浴法により Cu/Ni-P 多層膜作製を得ることを検討し、その作成法の確立と得られる膜の評価を行ったものである。

まず第 1 章では、多層膜の研究に関する歴史を概観した。その中で、多層膜化の意義を明らかにした後、特にそれらの機械的性質に関する検討が不十分であることを指摘し、本研究が Cu/Ni-P 多層膜を例に、主にそれを明らかにすることを目的とすることを述べている。

第 2 章では、Cu/Ni-P 多層膜作製に先立って、Cu/Ni 多層膜作製を試み、定電流パルス電解法を用いたスルファミン酸塩浴からのその製膜条件を明らかにしている。特に、Cu と Ni という 2 種の層を一浴から交互に析出させるための条件を見出している。

第 3 章では、硬質材料に挟まれた軟質材料が潤滑的な働きをして摩擦摩耗特性を向上させることを目的として、硬質材料である Ni-P と軟質材料である Cu を交互に積層させる試みを、硫酸ニッケル、硫酸銅、亜リン酸、クエン酸ナトリウムからなるめっき浴からの

一浴法からの定電流パルス電解法により行っている。その結果、その製膜が可能であること、パルス電流値を変化させることにより、アモルファス Ni-P 層と結晶性の Ni-P 層とを選択的に積層させ得ることなどを明らかにした。

第 4 章では、アモルファス構造の Ni-P 層を 50nm 一定、Cu 層を 25nm から 75nm まで変化させた Cu/Ni-P 多層膜を作製し、その多層膜の硬度と摩擦摩耗特性について検討を行った。その結果、多層膜の硬度では、複合則の関係を満たすこと、多層膜化することで摩耗量が単層膜と比べ 1/6 程度であることから、耐摩耗性が大きく向上することなどを明らかにし、これが、クラックやボイドの次第が、多層膜内部の界面によって抑制されることによるものであると推測している。

第 5 章では、Cu 層と Ni-P 層の膜厚比を 1 として、各層の膜厚を 50nm から 300nm まで変化させた Cu/Ni-P 多層膜を作製し、それぞれの多層膜を 200℃から 600℃までの熱処理をそれぞれ 2 時間行った時の結晶構造と硬度への影響についての検討を行っている。その結果、熱処理温度 400℃までは多層構造を有し、それ以上の熱処理温度では熱拡散により合金化することを見出し、また、一層あたりの膜厚が薄くなるに伴い多層膜の硬度は増加し、硬度と一層当たりの膜厚の関係は、ポール・ピッチの関係式を満たすことなどを明らかにしている。

最後にこれらの検討結果をまとめている。

## 論文審査結果の要旨

多層膜とは、異なる金属層を原子オーダーから数十ナノメートルオーダーの膜厚で交互に規則的に積層させた材料であり、これにより従来にはない新材料を創製したり、材料に新たな機能を付与しようとするものである。この作製には今まで主として、スパッタ法や蒸着法などに代表される乾式法を用いた作製が主流であったが、この方法では、特性は良好であるものの、高真空技術や基板温度の高度制御技術が必要不可欠である。これに対して、もし湿式法としての電析法が可能であれば、低温プロセス化が可能で、低環境負荷型であり、成膜速度も速くでき、低コスト化も可能であることなどの利点があるものの、得られる膜の組成や構造の精密な制御に難があるとされてきた。

本論文は、電析法による多層膜作製を取り上げたもので、とりわけ一浴法により Cu/Ni-P 多層膜作製を得ることを検討し、その作成法の確立と得られる膜の評価を行ったものである。

まず Cu/Ni-P 多層膜作製に先立って、Cu/Ni 多層膜作製を試み、定電流パルス電解法を用いたスルファミン酸塩浴からのその製膜条件を明らかにしている（第 2 章）。

次に、硬質材料に挟まれた軟質材料が潤滑的な働きをして摩擦摩耗特性を向上させることを目的として、硬質材料である Ni-P と軟質材料である Cu を交互に積層させる試みを、硫酸ニッケル、硫酸銅、亜リン酸、クエン酸ナトリウムからなるめっき浴からの一浴法からの定電流パルス電解法により行っている（第 3 章）。その結果、その製膜が可能であること、パルス電流値を変化させることにより、アモルファス Ni-P 層と結晶性の Ni-P 層と

を選択的に積層させ得ることなどを明らかにした。

続いて、アモルファス構造の Ni-P 層を 50nm 一定、Cu 層を 25nm から 75nm まで変化させた Cu/Ni-P 多層膜を作製し、その多層膜の硬度と摩擦摩耗特性について検討を行った（第 4 章）。その結果、多層膜の硬度では、複合則の関係を満たすこと、多層膜化することで摩耗量が単層膜と比べ 1/6 程度であることから、耐摩耗性が大きく向上することなどを明らかにし、これが、クラックやボイドの次第が、多層膜内部の界面によって抑制されることによるものであると推測している。

最後に、Cu 層と Ni-P 層の膜厚比を 1 として、各層の膜厚を 50nm から 300nm まで変化させた Cu/Ni-P 多層膜を作製し、それぞれの多層膜を 200℃から 600℃までの熱処理をそれぞれ 2 時間行った時の結晶構造と硬度への影響についての検討を行っている（第 5 章）。その結果、熱処理温度 400℃までは多層構造を有し、それ以上の熱処理温度では熱拡散により合金化することを見出し、また、一層あたりの膜厚が薄くなるに伴い多層膜の硬度は増加し、硬度と一層あたりの膜厚の関係は、ポール・ピッチの関係式を満たすことなどを明らかにしている。

以上のように、本研究は、新規な手法による多層膜作製に挑戦し、特に今まで検討がなされてきていなかった機械的性質に焦点をあてて検討したもので、磨耗特性等の明らかな向上を確認しており、学位論文の内容として十分であることを確認した。

## 最終試験結果の要旨

1 月 28 日に 1 時間余にわたって最終試験を実施した。

プレゼンテーションにおいては、研究の背景を述べた後、論文の第 3 章、第 4 章及び第 5 章を中心に、その内容を講演し、その後、20 分間にわたって質問を受けた。その中では、特に Ni-P 相の結晶学的性質についての知識に関して問われ、明確さを書いた回答があったこと、多層膜化することによる磨耗特性の改善に関して、Cu と Ni-P の組み合わせの必要性に関する議論がなされ、やや明確にならなかった点は見られたが、あとはほぼ的確に答えることができた。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。