イオンビームミキシングによる TiN 薄膜の 腐食インピーダンス*

馬場 智夫**・石田 雅宏**・鷹野 一朗**
竹本 正勝**・磯部 昭二**

(昭和62年1月10日 受理)

Chemical Impedance of TiN Thin Films Obtained by Ion Beam Mixing*

Tomo BABA**, Masahiro ISHIDA**, Ichiro TAKANO**
Masakatsu TAKEMOTO** and Shoji ISOBE**

(Department of Electrical Engineering, Kogakuin University, Shijuku-ku, Tokyo)

(Received January 10, 1987)

1. はじめに

窒化チタンは、黄金色で硬度・耐摩耗性に優れた物質であるといわれている。それ故、装飾用として、また工具表面や悪環境下で用いられる金属等にコーティングすることでそのものの能力を飛躍的に向上することができる^{1,2,3)}。筆者等の研究室においてもダイナミックミキシング法により TiN 薄膜を作成し、その機械的特性である硬度及び耐摩耗性については既に良好な結果を得ている⁴⁾。

今回、薄膜の化学的特性である耐食性の検討を行うため、交流インピーダンス法により、塩酸溶液中での界面インピーダンスを測定することで、TiN 薄膜の評価を行った。また、これらの測定により求められた薄膜の表面積についての検討も行った。

2. 測定原理

測定原理は、交流分極における電極系の界面インピーダンスから、電極反応の解析を行うものである⁵⁾。

金属を電解質溶液に入れると、金属/溶液界面では二相が接することにより、その界面に電子、イオン、又は双極子が不均一に分布して電気二重層を生ずる⁶⁾。

Grahame 等によると、界面の電気的反応はこの電気二重層によるコンデンサと、抵抗の等価回路で表される⁷⁾。

等価回路は実際の測定系では様々な影響によりかなり複雑になると思われるが、今回の試験においては測定した波形から推測し、簡略化して Fig. 1 のような等価回路として考えた。

ここで R_t は界面インピーダンス、 C_d は電気二重層容量、 R_{sol} は電解液等の抵抗である。この等価回路において、直流を印加するとインピーダンスは $R_t + R_{sol}$ 、逆に周波数を ∞ とすると C_d が短絡状態となりインピーダンスは R_{sol} となる。従って $R_t + R_{sol}$ と R_{sol} を測定することにより R_t が計算によって求められる。また、 C_d の値をもとめることから、試料の表面積の相対値が求められる。但し、Stern 等の理論によると、金属/液体界面に生じた電気二重層の液体側は分子の直径程度の厚さの、固定した吸着層とそれに続く拡散層の二部分からなるといわれている⁶⁾。これより C_d の値は同じ試料であっても溶液により変化するものとなる。

3. 試料作成方法

母材にはステンレス鋼(SUS 304)を用いた、形状は、 $90 \times 90 \times 2$ mm の板材で表面は No. 1500 のサンドペーパーで研磨し、有機溶剤で超音波洗浄した。この母材に

* 昭和61年11月13日 真空に関する連合講演会で講演 (13Ap-6)

** 工学院大学電気工学科 (東京都新宿区西新宿1-24-2)

C_d : double layer capacity

R_t : interfacial resistance

R_{sol} : resistance of the electrolyte etc.

Fig. 1 Equivalent circuit of the electrochemical cell.

Fig. 2 Schematic representation of the corrosive-wear system.

対して 3.0×10^{17} 個/cm² の窒素イオンを照射し母材表面の不動態層を取り除いた後、チタン蒸着 $1.76 \mu\text{m}$ と窒素イオン照射 3.6×10^{18} 個/cm² を同時に行い試料を作成した。窒素イオンの加速電圧は 20 kV で、処理中の真空度は、 1.4×10^{-4} Torr、試料の温度は 100°C 以下であった。

Fig. 3 Equivalent circuit of the electrochemical cell.

4. 測定方法

実験は Fig. 2 に示す FFT アナライザーを用いた測定装置で行った。広範囲な周波数での測定を行うにもかかわらず、FFT アナライザーを使用することで短時間で測定が完了する。また、本実験ではポテンショスタットを用いないため、電極間の電位を無視できるように両電極とも同一の試料とした。そのため、等価回路は Fig. 3 のようになり Fig. 1 に示す回路を 2 個合成したものであるから、 $C_d/2$, $2R_t$ が測定される⁸⁾。測定用電解液は液温 25°C の塩酸 (1 規定) を用い、電極間距離は 3 cm、印加電圧は 0.08 V とした。電極に用いる試料は 1 cm² の測定面を除いて全てエポキシ系の塗膜で覆った。この測定系の周波数応答特性を 5 mHz ~ 100 kHz の各周波数についてインピーダンスと位相角を求めた。

周波数応答特性から、低周波域で位相角が 0 度となるときのインピーダンス $Z_L = 2R_t + R_{sol}$ と高周波域で位相角が 0 度となるときのインピーダンス $Z_H = R_{sol}$ を求める。これより $(Z_L - Z_H)/2 = R_t$ となり、界面通過抵抗が求められる。また、位相角最大のときの電気二重層容量の値を 2 倍することで C_d の値が求められる⁸⁾。

5. 測定結果及び考察

Fig. 4 は試料を電解液につけてから、測定値が一定となる 1 時間後の周波数応答特性を、ボード線図によって示したものである。測定においては比較として母材の SUS 304 についても行った。また、測定面積と R_t , C_d の関係を調べるために、試料 (SUS 304) の測定面積を変化して測定した結果を Fig. 5 に示す。これより、電気二重層容量 C_d の値は測定面積と比例関係にあり、また界面通過抵抗 R_t は反比例することがわかる。

ここで Fig. 4 に示す測定値から求めた電気二重層容量 C_d の値はそれぞれ作成した試料の場合およそ 40 mF (30 mHz), SUS 304 の場合およそ 80 μF (20 Hz) であるから、作成した TiN 薄膜は SUS 304 と比較して 500 倍

Fig. 4 Bode diagrams for TiN and SUS304 samples in 1N HCl solution.

程度の表面積があるものと考えられる。界面通過抵抗 R_t の値はそれぞれ作成した試料の場合およそ 700Ω 、SUS 304 の場合およそ 500Ω となりほぼ同じ値である。しかし、Fig. 5 に示す結果から考察して同一表面積に換算すると、TiN 薄膜は SUS 304 と比較して耐食性に優れていると考えることができる。

6. む す び

ダイナミックスキニング法により作成した TiN 薄膜は、SUS 304 と比較して耐食性に優れていることがわかった。しかし、薄膜の表面積が非常に大きいという測定の結果から判断して表面には凹凸が多いと推測できる。その様な構造であるとする、生成膜の硬度や耐摩耗特性の低下の原因になると考えられ、今後の課題となるところである。

〔文 献〕

- 1) R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll: Thin Solid Films

Fig. 5 Variation of double layer capacity and interfacial resistance with area of electrode.

- 80 (1981) 265.
- 2) 鷹野一郎，他：工学院大学研究報告，59 (1985) 152.
- 3) 竹本正勝，他：真空，29, 9 (1986) 428.
- 4) 石田雅宏，他：第47回応用物理学会学術講演会予稿集，(1986) 282.
- 5) 春山志郎，他：電気化学，39 (1971) 536, 658.
- 6) 大谷南海男：“金属表面工学”，日刊工業新聞社，p. 22.
- 7) 玉虫伶太：“電気化学”，東京化学同人，p. 255.
- 8) 春山志郎：“高速フーリエ変換 (FFT) 法と交流インピーダンス法による金属腐食現象の研究”昭和60年度科学研究費補助金 (一般研究 B) 研究成果報告書，課題番号59470056.
- 9) 鷹野一郎，他：第二回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集，(1986) p. 71.