

2015 年度博士論文

カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマ
による金属表面の窒化および
チタン表面の酸窒化と生体組織適合機能に関する研究

**Study on Surface Nitriding of Metals and
Oxynitriding of Titanium for Biocompatibility
Using Carbon Felt Atmospheric Pressure Microwave Plasma**

2016. 2

白 金成
Jincheng Bai

埼玉工業大学大学院工学研究科応用化学専攻

第 1 章 序論

1.1 プラズマ

1.1.1 プラズマとは

気体原子，分子を適正なエネルギーによって励起すると，電子が放出され，それ自身は負電荷を失って正イオンとなる．この現象を電離またはもとの原子・分子のイオン化という．電離によって生じた電子と正イオンがほぼ等しい密度で存在し，全体として中性な状態にある状態をプラズマと呼ぶ．物質の状態を低エネルギーから高エネルギーの順に並べると，固体，液体，気体，そして，プラズマとなる．また，プラズマは，化学反応性を有するなど，他の物質状態と違った特異な性質を示す気体であることから，物質の第 4 状態とも呼ばれている．

このようなプラズマは人工的に生じるもののほか，自然界にも存在している．自然界においては，宇宙の質量の 99 % 以上がプラズマ状態であると言われている．太陽風の場合，地球の軌道に達するときのイオンの温度は 10 万度，密度は 1 立方センチあたりイオン 1 個程度である．このため個々の粒子間のクーロン力による衝突の頻度は無視できるほど小さく，また，ほとんどの場合，プラズマは磁場をともなっている．この二つの特徴があいまって宇宙空間のプラズマ中では，イオンや電子の加速や加熱が頻繁に起き，太陽や惑星を取り巻くプラズマ大

気の中に多彩な現象を生みだしている．太陽のフレアーや地球のオーロラがその典型的な例である．人工的には，放電，また，レーザー，マイクロ波などの高周波を照射して気体を電離させることでプラズマが発生する．

1.1.2 プラズマ化学の概要と展望

人類が初めてプラズマを身近に見たのは17世紀の後半で，科学研究の対象となったのは，18世紀中頃以降のことである．当初は，摩擦電気による低気圧放電が観測の対象であったが，18世紀の末にボルタ電池が発明されるや，大きな電流が得られるばかりか，直列接続によって高い電圧も得られるようになり，開路アークの観測から大気圧アークの研究が始められた．さらに定常的な低気圧放電も得られるようになった．放電による“プラズマ”を初めて実現したのは，電磁誘導，電気分解の法則の発見などで知られる Michael Faraday（英国の化学者，物理学者，1791.9.22～1867.8.25）である．彼は，1835年ごろ，低圧気体中での放電によって発光するかなり広い領域と，発光しない狭くて暗い領域が区別して観測されることを始めて見いだした¹⁻³⁾．その後，1879年頃，Sir William Crookes（英国の化学者，物理学者，1832.6.17～1919.4.4）はこの放電の性質を詳しく調べて，第4の物質状態と呼んだ¹⁾．さらに，Irving Langmuir（米国の化学者，物理学者，1881.1.31～1957.8.16）は低圧気体の放電によって形成される発光

領域，すなわち，陽光柱を詳しく調べ，その中では電子と正イオンの電荷密度がほぼ等しく，電氣的に中性であること，電子，イオン集団はそのエネルギー状態に応じた振動をしていることを見出し，1928年に発表した論文の中で，この陽光柱の状態を初めて“プラズマ”と称した⁴⁾。

一方，“プラズマ化学”の起源は Thomas Andrews による大気圧中での無声放電によるオゾン生成（1856）に帰することができる⁵⁾。この様な無声放電では，ガス温度の高いプラズマとなるため，有機ガスの分解や窒素化合物の生成が主として観測されている。しかしその後，真空技術や放電の制御技術の発達によって，1874年，P. A. Thenard は有機薄膜の合成に成功している⁵⁾。さらに，1905年には，J. N. Collie によってエチレンから液体状化合物が得られるまでになった。

1904年の J. A. Fleming による真空管の発見は高周波電源の実現を導いた²⁾。また，W. Gaede による油回転ポンプ（1907）と水銀拡散ポンプ（1915）の完成²⁾によって，“プラズマ化学”に必要な基礎技術が確立された。そして，放電プラズマを様々な制御することにより，多様な化合物の合成が行われるようになった。1967年，F. K. McTaggart は，上述のような放電中での化学反応を総称するため，自著の表題に“プラズマ化学”という名称を初めて用いた⁶⁾。

プラズマ化学は希薄気体の放電を利用する技術で，一般に電力消費型の技術と言われている。したがって，プラズマ化学を応用する場合の基本は，高付加価

値化技術としての方向性を追求することにある。現在、表面処理、表面加工、薄膜形成などの分野で、プラズマ化学の基礎研究が活発に行われ、それらの一部は、広く実用化されている。

実用化された技術は、主として、電子部品加工、特に高密度集積回路 (LSI: Large Scale Integration) のエッチングや薄膜形成など、製品コストよりも技術能力に利用価値のある分野に限られている。

プラズマ表面処理によって、接着性、吸湿性、撥水性、耐摩耗性、耐薬品性、浸出防止、生体適合性などの表面特性の改質を行い、材料の利用価値を高めることができる。こうした表面改質は、医用機器や、装飾性の高い部品、特定の表面特性を要求される部品で、実用化が可能である。しかし、往々にして、顕著な特性の改善が得られても、多量消費材への利用では、プラズマ化学処理はコスト高をもたらして、実用化されない場合が多い。

オゾン合成は強力な酸化剤として、殺菌、消毒、悪臭処理、脱色に古くから利用されているが、オゾンの生成効率は低く、かつ、高い電力コストが必要であるため、限定された地域、対象でしか利用されてこなかった。しかし、最近、安全性の観点から、上水道では、次亜塩素酸処理に代る代替殺菌処理法としてオゾン処理が見直されつつある。

高温プラズマを利用した有機合成への応用としては、アセチレンの合成や、石

炭の低分子量化と脱硫などが知られている。これらはいずれも、電力コストが高いことから実用化されていない。これに対して無機材料では、高温プラズマ溶射などの方法で合成した Al_2O_3 や Fe およびその化合物の微粉体が産業用原料として注目されている。

アモルファスシリコン膜は太陽電池材料として利用され、現在最も関心の高い材料の一つである。また、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 TiN も絶縁膜、硬質膜としての利用が進んでいる。

1.1.3 プラズマの分類と状態

プラズマ状態は種々の化学成分から成っている。たとえば、簡単な分子である窒素、酸素などがイオン化されて生じたプラズマでも、電子、原子イオン、分子イオンなどの荷電粒子のほか、中性の原子、分子、また、その励起活性種などが含まれている。これら電子、イオンおよび中性粒子の有する熱エネルギーはそれぞれ異なる。速度 v で熱運動している質量 m の粒子の運動エネルギーは絶対温度 T と次の関係にある。ただし、 k はボルツマン定数である。

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$$

したがって、電子、イオン、中性粒子などの有するエネルギーはそれぞれ異なることから、それらの状態の温度も異なることになる。したがってプラズマの温

度はそれぞれの粒子に固有な温度によって示される。

通常，プラズマの温度は，電子温度（ T_e ）およびガス温度（ T_g ）で示される．一般にプラズマ状態においては $T_e > T_g$ であるが，熱平衡の状態（熱プラズマ）においては $T_e \approx T_g$ となる．

プラズマの性質は気体の種類，その圧力および外部より供給されるエネルギー（放電の場合には電界）によって異なる．プラズマ中の正電荷をもつイオンと負電荷をもつ電子は印加された電界中でそれぞれ反対方向に加速されるが，この際，電子は軽いので高速に動き，衝突によってそのエネルギーを原子やイオンに供与するが，電子の質量は原子やイオンの質量に比べてはるかに小さいので，弾性衝突によっても電子が原子やイオンに与えることのできるエネルギーは相対的に小さく，したがって，原子やイオンのエネルギーは電子のそれに比べて小さく，温度も低い．

プラズマ中の種々の粒子のエネルギー分布が一様であることは，温度分布も一様であることを示しており，この様な状態を熱平衡の状態にあるという．熱平衡の状態にあるプラズマは熱プラズマ（あるいは平衡プラズマ）と呼ばれる．熱プラズマにおいては $T_e \approx T_g$ である．気体の圧力が低い場合には，電子とイオンや原子間の衝突頻度が小さく，電子は高温となるがイオンや原子は低温の状態に留まる．この場合には，熱平衡は成立せず， $T_e \gg T_g$ となる．この様なプラズ

マを低温プラズマ（または非平衡プラズマ）と呼ぶ。

1.1.4 本研究におけるプラズマは

カーボンフェルト（CF）はフェルト状の炭素繊維であり，大表面積（約 $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を有する電極としての用途があり，キャパシタなどに実用されている．特に，高い温度（ 2000°C 以上）で焼成された炭素繊維からなる CF では，カルボキシル基などの含酸素官能基が消失してグラファイト化が進み，電気抵抗が小さい（約 $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ）．また，CF は，断面直径約 $1 \mu\text{m}$ の炭素繊維が繊維間隔約 $10 \mu\text{m}$ でランダムに配向しており，空隙率が高いという特徴を有している．このような CF は，マイクロ波をよく吸収する材料であると同時に，誘電損失が極めて大きくマイクロ波を熱に変換する効率がよく，かつ，断熱性を有する材料でもある．

この CF を一定の間隔をあけて平行に配置しマイクロ波を印加すると，CF 間にプラズマが発生する．Fig. 1-1 には，平行に配置した CF 対にマイクロ波を印加することにより，大気圧下でプラズマが発生している様子を示す．プラズマの発生と同時に，CF 間の間隙では温度が上昇し， $20 \text{ s} \sim 30 \text{ s}$ の間に 1200°C を超える高温状態となる⁷⁻⁹⁾．このように，CF 間にマイクロ波を印加することにより発生する大気圧マイクロ波プラズマをカーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマ（Carbon Felt Atmospheric Pressure Microwave Plasma）と呼び，以降，CAMP

と略す. これは, CF 間のみの局所的な現象であり, CF 対の外周囲の温度は 200 °C 程度に過ぎない. これは, CF に断熱性があるためと考えられ, ガラス製の反応容器が融解したり, 熱的な損傷を受けることはない.

Fig. 1-2 には, CAMP 発生時の CF 対および CF 単体の温度変化を示す. CF 対では, マイクロ波を印加してから 20 s~30 s の間に 1200 °C を超える高温の熱平衡状態となる. なお, CF 単体では, マイクロ波を印加してもプラズマは発生せず, 5 分を超える長時間のマイクロ波照射で, 温度は漸く約 500 °C の熱平衡に至るに過ぎない. また, カーボンフェルト間の温度は, 現有の実験装置では 600 °C から 1800 °C の範囲で制御できる.

大気圧プラズマ中では中性及び荷電粒子の平均自由行程は 0.1 ~ 数 μm 程度と短く, 運動エネルギーの獲得が小さいため, 荷電粒子の衝撃にともなう物理的作用も比較的小さく, 試料の損傷も抑制することが可能である. さらに大気圧プロセスでは, 真空排気系は不要で連続したインライン方式が可能であり, 従来のラインにも容易に設置することができるメリットがある.

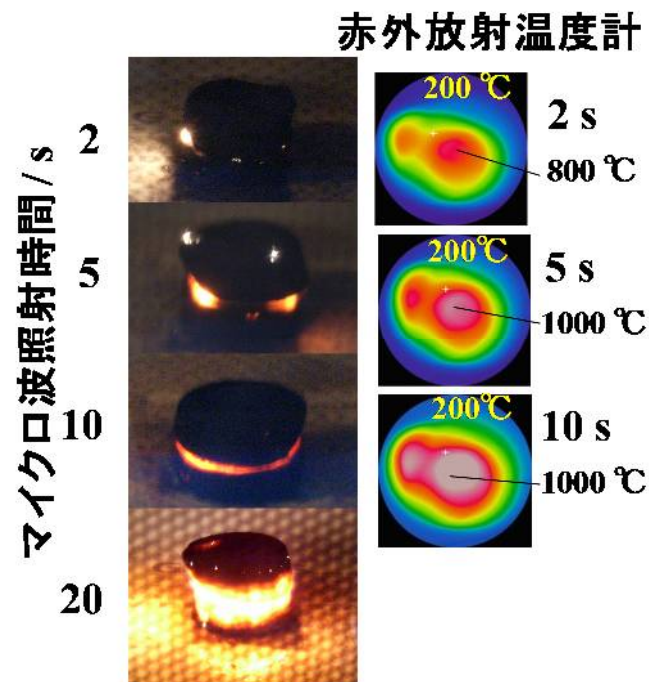


Fig. 1-1. Generation of CAMP and its temperature change.

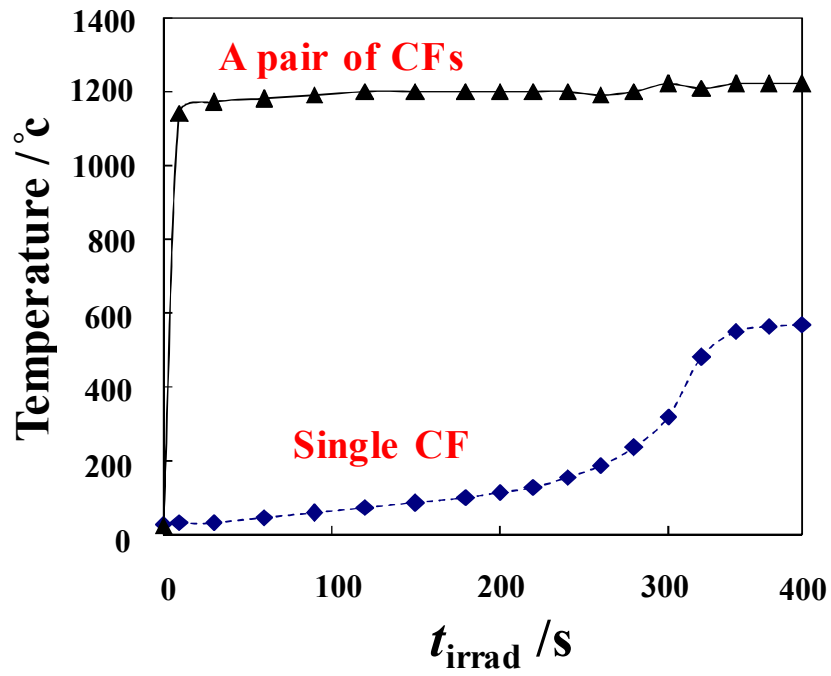


Fig. 1-2. Temperature changes of a pair of CF and a single CF being irradiated with 2.45-GHz microwave.

上述したように CF はフェルト状炭素繊維であり，2000 °C~2500 °C で焼成すると，グラファイト化が進行し，導電性が向上する．また，表面積が増大し，マイクロ波吸収効率が向上する．本研究で用いた CF を Fig. 1-3 (A) に示す． Fig. 1-3 (B) は光学顕微鏡像を示している．この写真からわかるように，CF には炭素繊維の尖端が多数存在し，高電圧をかけるとコロナ放電を起こしやすい形状になっている．また，繊維の配向がランダムであるため，誘電損失が大きく，マイクロ波の熱への変換効率が非常に高い特徴を持っている． Fig. 1-3 (C) は，走査電子顕微鏡像を示している．CF を構成している炭素繊維の直径は約 1 μm ，繊維間隔は約 10 μm で，空隙率が高く，良好な断熱性を有し，実際に断熱材として利用されている．

カーボンフェルト CF

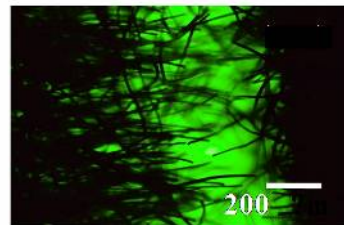
～フェルト状炭素繊維～

- 高温焼成 ⇒ グラファイト化
2000～2500 °C
- 導電性 ⇒ 高 / 表面積 ⇒ 大
電気抵抗: 50 mΩ cm
表面積: 1.6 m²/g
⇒ マイクロ波吸収効率向上
- 空隙率が高い
繊維径 1 μm, 繊維間隔 10 μm
⇒ 断熱性
- 表面には繊維状突起
⇒ コロナ放電
- 繊維の配向
ランダム ⇒ 誘電損失 ⇒ 大
⇒ 発熱 (マイクロ波を熱へ変換)

(A) Carbon felt (C-felt)



(B) Optical microscope image



(C) SEM image

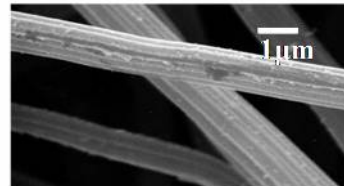


Fig. 1-3. Carbon felt used in this study.

1.1.5 本研究の目的

CAMP の熱的およびプラズマ化学的特徴を活かして、チタン、アルミニウム、鉄などの金属表面の大気圧下における短時間窒化法を開発することを目的とした（第 2 章および第 3 章）。また、チタン表面の生体組織適合機能を向上させるための CAMP による酸窒化処理法を開発することを目的とした（第 4 章および第 5 章）。

1.2 窒化

金属の窒化に関しては、1923 年ドイツの重工業企業クルップ社（現在のティッセンクルップ社）の A. Fry によるアンモニアガス窒化が世界で初めてとされている¹⁰⁾。そのプロセスにプラズマを利用したのが、1930 年代のドイツの B. Berghaus によるグロー放電プラズマを用いた研究であるが、放電制御の困難さのため研究段階の域を出ず¹¹⁾、1970 年代になって本格的な実用化に至っている。グロー放電を利用する鉄鋼のプラズマ窒化は、試料に負のバイアスを印加し、プラズマ中で生成した窒素の正イオン種を加速し、試料に衝突させて行っているため、一般的にイオン窒化と呼ばれている。イオン窒化の方が、熱反応に基づくガス窒化よりも反応性が高く、形成された窒化層の組織形態も若干異なる¹²⁾。イオン窒化では、一般に、窒素ガスに水素を 20 ～ 60 vol.% 混合した混合ガス

が用いられており，ガス窒化でよく用いられているアンモニアガスは使用されない．また，利用されるプラズマの種類は，工業的には圧倒的に DC グロー放電プラズマが用いられており，その他の形式については，RF 放電¹³⁾，DC パルス放電プラズマ¹⁴⁾などを用いた研究が行われている．近年，鉄鋼のみならず，純チタンおよびチタン合金のプラズマ窒化による表面改質の研究も進んでいる．

1.3 チタンと生体組織適合性

歯科用や整形外科用に使用される金属材料の腐食は生体安全性に直接影響を及ぼすため，これらの用途においては耐食性が必須であり，金属材料の生体安全性を高めることは耐食性を向上させることと同義と考えられてきた．工業用純チタン（CP Ti: commercially pure titanium）およびチタン合金（ここではこれらを総称して Ti と呼ぶ）は，比強度が大きいことと良好な耐食性を示すことから，歯科用インプラント，骨折固定材，人工関節など多くの医療部材として使用されており，他の金属材料と比較して硬組織と軟組織双方に対する適合性に優れていることが経験的に知られている．このような安全性や生体組織適合性は，Ti の化学的性質すなわち Ti の表面特性に依存するものであり，これらに関する知識は極めて重要である．Ti は耐食性が良く比強度が大きいことから，医療用として試用され，その成績が優れていたことから広く利用されるに至った．一方，医

療用として使用した際の Ti の欠点は皆無というわけではなく、まだ解決しなければならない問題もいくつかある。

Ti の優れた骨適合性が動物埋入実験の結果から示されたのは 1940 年のことである¹⁵⁾。1940 年代後半には工業的に Ti の量産体制が確立されたため、医療応用のための多くの研究が行われた結果、生体内環境での高耐食性に加えて、長期間にわたる動物埋入実験によって優れた生体適合性が明らかになった¹⁶⁾。その後、臨床的評価を経て、1960 年代後半にはインプラントとしての Ti の有用性は広く認識されるに至った。

材料の「硬組織適合性」は、「骨伝導性」、「骨適合性」、「骨形成能」とほぼ同義であり、バイオセラミックスの分野では「生体活性」が同じ意味で使われている。硬組織適合性が必要な金属性部材は、歯科インプラント体、人工股関節のステムとカップである。

CP Ti はオッセオインテグレーション (Osseointegration) という、他の金属材料にはない特性を有している。オッセオインテグレーションは、スウェーデンの Brånemark により提唱された概念であり¹⁷⁾、「生活を営む骨組織とインプラント体とが光学顕微鏡レベルで直接密着し、接続した結合状態を呈し、インプラント体に加わった力が骨組織に直接伝達されること」¹⁸⁾と定義され、Ti の優れた骨適合性を表す用語として使われている。整形外科ではすでに Ti が使用されていた

が、歯科インプラントでのオッセオインテグレーションの概念によって、Ti と硬組織（骨・歯質）との反応に関する研究が活発になり、また硬組織適合性を向上させるための表面処理の研究が爆発的に増大した。

Ti の硬組織適合性については、疑似体液中のリン酸カルシウム生成能、骨芽細胞の活性および石灰化の評価、動物埋入による組織学的、分子生物学的評価、つまり骨形成、骨接触率、骨結合力などでの評価、そして実際の臨床での成績によっている。これらの結果を纏めると、Ti を骨組織に埋入すると、他の金属材料よりも早期にその周囲に骨組織が密着して形成され、骨との結合も強いことが明らかである。硬組織適合性を決める因子としては、表面形態（粗さ）、ぬれ性などと、それらによって決まる細胞接着性、細胞分化が重要である。最近、製造から長時間を経過した歯科インプラントは表面汚染が進行し、骨伝導性が低下するという報告がされている¹⁹⁾。

金属と軟組織との接着は、歯科インプラントのアバットメント、矯正用インプラントアンカー、経皮デバイス、創外固定器のスクリューが重要である。これらの部材は、生体組織内から外部に貫通しており、軟組織の接着が不完全だと、細菌が侵入し炎症を起こして、ゆるみ、動揺、脱落につながる。また、心臓ペースメーカーのハウジングでは軟組織との接着が不完全だと使用中に体内で動いてしまうことがある。その他の完全に体内に埋入される部材でも、軟組織適合性が

十分でないと、線維組織が周囲を覆ってしまう。Ti は軟組織適合性に優れていることが知られているが、これは完全に体内に埋入された場合であり、上述のような生体組織と対外を突き抜ける場合の軟組織と Ti の化学的接着は確認されていない。特に、歯科インプラントにおいては、結合上皮と Ti との結合が重要であるにもかかわらず、未解決の問題として残っている。現在のところ、軟組織と金属との接着は難しく、表面に凹凸や溝を付けて軟組織を侵入させ機械的に嵌合させるしかない。

Ti の組織適合性が高いことから、Ti は血液細胞と反応しやすく血栓を形成しやすい、つまり血液適合性が低いことは予想できる。実際に、ヒト全血による血小板粘着試験では Ti は血小板粘着とフィブリンネットワークの形成を比較的起こしやすい²⁰⁾。また、Ti 表面に細菌が付着しやすいことも容易に想像できる。

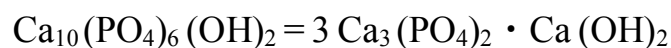
1.4 ハイドロキシアパタイト

アパタイト (Apatite) は鉱物名で、リン酸カルシウム化合物である。Apatite という名称は、1786 年に、Werner によって与えられた。ギリシア語の「惑わす (απαταιν)」という意味の言葉に由来する。すなわち、アパタイトとは「他の石に間違えられやすい石」であり、類似の結晶構造をもちながら、それぞれ組成の異なる化合物として数多く存在する。1786 年に Werner によってアパタイトと名づ

けられ、1788 年に Proust と Klaprota は、化学分析でアパタイトはリン酸カルシウム的一种で焼成骨に似ているとした。1888 年に Brogger による dahllite (炭酸水酸アパタイト鉱物) の論文が発表されるまでの約百年間は、アパタイトについての論文は少なかった。その後、1923 年に Hentschel はアパタイト鉱物を、1926 年に Gross らは歯を、1912 年に見いだされたばかりの X 線回折法で調べた。1929 年に Hausen は、8 種類のアパタイトを合成し、その複屈折率などを明らかにした。この時 Hausen は、なぜかハイドロキシアパタイトの存在だけは疑問に思っていた。1930 年に Nàray-Szabó が、1931 年に Mehmél が、単結晶 X 線回折法によってアパタイトの結晶構造 (3 次元原子配列) を明らかにした²¹⁾。

骨や歯のアパタイトは、ハイドロキシアパタイト (水酸基をもつアパタイト = 水酸アパタイト) を基本組成として、微量の炭酸イオンおよび金属イオンを含んでいる。生体アパタイトとも言われる。

ハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite) の化学式は、次のように複塩の形で表すことができる。左辺のハイドロキシアパタイトの化学式は一般によく使われるものである。一方、右辺の化学式は、ハイドロキシアパタイトが 3 分子の第三リン酸カルシウム (リン酸 3 カルシウム) と 1 分子の水酸化カルシウムで構成されていることを示している。



ハイドロキシアパタイトは，HA，HAp または BCP などと略記されることがあるが，ここでは，HAp と表記することとする．

参考文献

- 1) 後藤健一, “プラズマの世界”, 講談社 (1968).
- 2) 二見一雄, “電気の歴史”, コロナ社 (1968).
- 3) 丹羽保次郎, “電気をひらいた人々”, 東京電機大学 (1952).
- 4) I. Langmuir, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **14**, 627 (1927).
- 5) A. T. Bell, H. Suhr, ed., “Bibliography on Plasma Chemistry”, IUPAC Subcommittee on Plasma Chemistry (1978).
- 6) F. K. McTaggart, “Plasma Chemistry in Electrical Discharges”, Elsevier, Amsterdam (1907).
- 7) 栗原英紀, 矢嶋龍彦, 表面技術, **57** (12), 895 (2006).
- 8) H. Kurihara, T. Yajima, *Chem. Lett.*, **36** (4), 526 (2007).
- 9) H. Kurihara, “The study on Organic and Inorganic Chemical Reactions of Atmospheric Pressure Microwave Discharge Plasma Sustained by Carbon Felt”, Doctoral Thesis, 23 (2008).
- 10) A. Fry, *Stahl und Eisen.*, **43**, 1271 (1923).
- 11) B. Berghaus, *Ger. Pat.*, #668639 (1932/1938).
- 12) 桑原秀行, 京都大学学位論文, (1992).
- 13) O. Matusmoto, M. Konuma, and Y. Kanzaki, “Nitriding of titanium in a r.f. discharge

- II : effect of the addition of hydrogen to nitrogen on nitriding”, *J. Less-Common Met.*, **84**, 157-163 (1982).
- 14) J. Bougdira, G. Henrion, and M. Fabry, “Effects of hydrogen on iron nitriding in a pulsed plasma”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 1076-1080 (1991).
- 15) R. T. Bothe, L. E. Beaton and H. A. Davenport, “Reaction of bone to multiple metallic implants”, *Surg. Gynec. Obsvtet*, **71**, 596-602 (1940).
- 16) D. F. Williams, “Biocompatibility of Clinical Implant Materials”, *CRC Press, Boca Raton, FL, U. S. A.*, 10-13, 1981.
- 17) P. I. Brånemark, B. O. Hansson, R. Adell, U. Breine, J. Lindström, O. Hallén and A. Öhman, “Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period”, *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg., Suppl.*, **16**, 1-132 (1977).
- 18) 小宮山彌太郎, “チタンの歯科利用”, *クインテッセンス*, 243-247 (1988).
- 19) W. Att, N. Hori, M. Takeuchi, J. Ouyang, Y. Yang, M. Anpo and T. Ogawa, “Time-dependent degradation of titanium osteoconductivity: An implication of biological aging of implant materials”, *Biomaterials*, **30**, 5352-5363 (2009).
- 20) Y. Tanaka, K. Kurashima, H. Saito, A. Nagai, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa, “In vitro short term platelet adhesion on various metals”, *J. Artif. Org.*, **12**, 182-186 (2009).

- 21) 青木秀希, “驚異の生体物質アパタイト”, 医科薬出版株式会社, 第 1 版,
(1999).

第2章 カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマによる 金属チタン表面の窒化

2.1 緒言

純チタンは、耐食性を活かした化学インプラント用の構造材料、建材として開発が進められてきた。しかし、純チタン、チタン合金ともに、耐摩耗性は優れていないため、一般機械製品等の摺動部への応用は進んでおらず、種々の性能改善の努力が試みられている。

その中の一つの方法として、プラズマ窒化により金属表面に高硬度の窒化層を形成させて耐摩耗性の強化を図る試みが行われている。チタンの窒化層は、ビッカース硬度が約 2000 Hv¹⁾と非常に硬く、耐摩耗性に優れている。チタンのプラズマ窒化の研究においても、鋼と同様グロー放電によるものが最も多く、K. T. Rie 等の純チタンと Ti-6Al-4V 合金に関する窒化や²⁾、T. Bacci 等の純チタンおよび各種チタン合金の窒化に関する研究が報告されている³⁾。また、H. Kuwahara 等の Ti-V 合金のプラズマ窒化とガス窒化に関する研究も報告されている⁴⁾。窒化チタンの用途としてよく知られているのは、切削工具、機械部品、プラスチック成型、スポーツ用品、装飾品などのコーティング、特に切削工具では最もよく見かけるコーティングで、刃の部分に独特の黄金色がついているものはほとん

どがこの窒化チタン（TiN）の膜である．

2.2 実験方法

2.2.1 N₂-CAMP による金属チタン表面の窒化处理

本研究の窒化处理には，2.45 GHz のマイクロ波発生装置としてシャープ社製 RE-S26A-W 型電子レンジを用いた．1000 W，600 W，500 W および 200 W の 4 段階の出力（P）切り替えが可能である．Ti 試料としては，フルウチ株式会社製の Ti 基板（純度 99.9%，10 mm×10 mm×1 mm または 15 mm×15 mm×1 mm）を用いた．Ti 試料の前処理には，サンドペーパー（＃1000）を用いて，製造時に最表面に形成された自然酸化層を除去し，エタノールで超音波洗浄 15 分程度の洗浄処理を行った．また，Ti 製カバープレートも同様の処理を行った．CF には，日本カーボン社製の 2500°C 焼成品（厚さ 5 mm）を用いた．CF を直径 60 mm，厚さ 5 mm のディスク状に加工し，その 2 枚をセラミック（Al₂O₃）製リングスパーサ（外径 40 mm×内径 36 mm×厚さ 2.5 mm）を用いて平衡に配置し，パイレックス製反応容器内のセラミックステージ上に置いた．次いで，反応容器内の空気を N₂ ガス 700 cm³min⁻¹（SATP）で十分（通常 20 分程度）パージした後，N₂ ガスを 700 cm³min⁻¹（SATP）で通気しながらマイクロ波を印加して，N₂-CAMP を発生させ CF の前処理を行った．この過程で，CF に付着していた炭素微粒子や

炭素繊維の細断片，およびその他の汚染質が除去され，CF 表面が清浄になりかつ活性化された．以降，この前処理を CF のエージングと呼ぶ．エージングした 2 枚の CF ディスクとセラミックスペーサで囲まれた空隙（ギャップ）に Ti 試料を置いた（Fig. 2-1）．なお，汚染を防止するため処理面上方に Ti 製カバープレートをした．反応容器内に再び N₂ ガスを通気し，十分空気をパージした後，700 cm³ min⁻¹（SATP）で N₂ ガスを通気しながら，2.45 GHz の MW を 1000 W の出力で印加し，N₂-CAMP を発生させ，Ti 基板表面を所定時間処理した．なお，SATP は，25 °C，標準状態を表す．

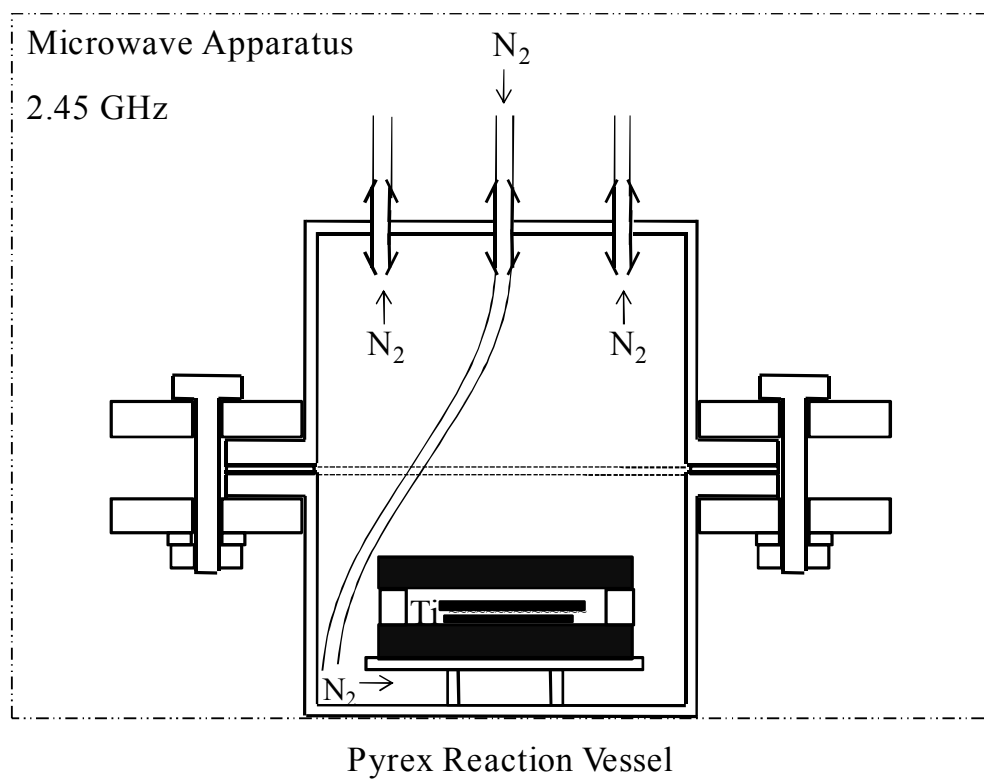


Fig. 2-1. Schematic drawing of Pyrex reaction vessel and parts.

2.2.2 表面分析

処理試料表面の分析は、X線光電子分光法（XPS）およびX線回折法（XRD）により行った。XPSには、ULVAC-PHI社製ESCA, Quantum 2000型（単色 Al K α 線 1486.6 eV）を用いた。また、XRDには、RIGAKU社製、RINT2500型（Cu K α 線, 40 kV, 300 mA）を用いた。また、表面モルフォロジーの観測は、電界放射型走査電子顕微鏡（JEOL社製、ESCA, FE-SEM, JSM-6330F型）および原子間力顕微鏡法（AFM：Atomic Force Microscopy, 島津製作所社製 SPM (Scanning Probe Microscope), SPM-9500型）により行った。

2.2.3 結果および考察

2.2.3.1 X線光電子分光法による解析

Ti試料を1000 WのN₂-CAMPで120 s間処理したところTi試料表面の色調が灰色から金色に変化し、表面に窒化チタン（TiN）層が形成されたことが示唆された。Fig. 2-2 (a)には、このTi表面のXPSワイドサーベイスpekトルを示す。また、Fig. 2-2 (b)には、比較のため、未処理のTi試料表面のXPSワイドサーベイスpekトルを示す。これらは吸着したり、付着した汚染質を含めて、最表面に存在する原子の情報を含んでいる。未処理の試料（Fig. 2-2 (b)）では、459.2 eVにTi原子のTi 2p spekトルが観測された他、OおよびC原子のO 1sおよびC

1s ピークがそれぞれ 530.8 eV および 285.9 eV に観測された。N 原子の (N 1s) ピークは無視できるレベルであった。原子組成は, Ti 14.9 %, O 48.6 %, N 2.4 % および C 34.1 % であった。一方, N₂-CAMP 処理試料 (Fig. 2-2 (a)) では, Ti 2p および N 1s ピークが強い強度で観測された。表面に付着した不純物に由来すると考えられる C や O 原子のピーク強度は著しく減衰した。原子組成は, Ti 27.3 %, N 27.0 %, O 26.9 %, および C 18.8 % であり, Ti/N 比は約 1 であった。

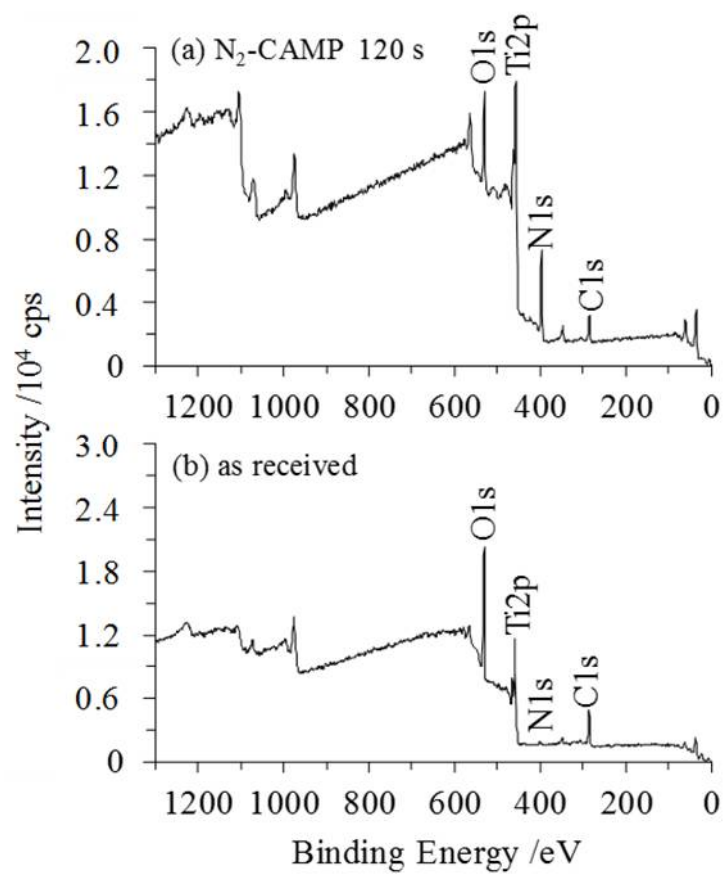


Fig. 2-2. XPS wide survey spectra: (a) Ti treated by N_2 -CAMP for 120 s and (b) as received.

Fig. 2-3 および Fig. 2-4 には、未処理の Ti 試料および N₂-CAMP 処理した Ti 試料表面の XPS 高分解能三次元デプスプロファイル (Depth Profile) を Ti 2p, N 1s, O 1s および C 1s について示す。測定は、Al K α 線、ビーム径 100 μ m, Pass Energy 23.50 eV, Step Size 0.050 eV, また、深さ方向の分析においては、Ar⁺ イオンによるスパッタ (加速電圧 3 kV) を用いた。それぞれ最表面のスペクトルを最下段に表示し、深さ方向に進むにつれ、上にスタックしている。最表面では、Ti および N の他 O および C 原子の存在が認められるが、一度 Ar⁺ イオンでスパッタした表面以降では、O 1s および C 1s のピークは著しく減衰した。この事実は、O および C 原子の存在は、自然酸化膜または表面に付着した汚染質に起因することを示唆している。一方、N₂-CAMP 処理した Ti 試料表面では、N 原子は内部まで浸透しており、N₂-CAMP 処理により Ti 試料表面が窒化されたことを示唆している。

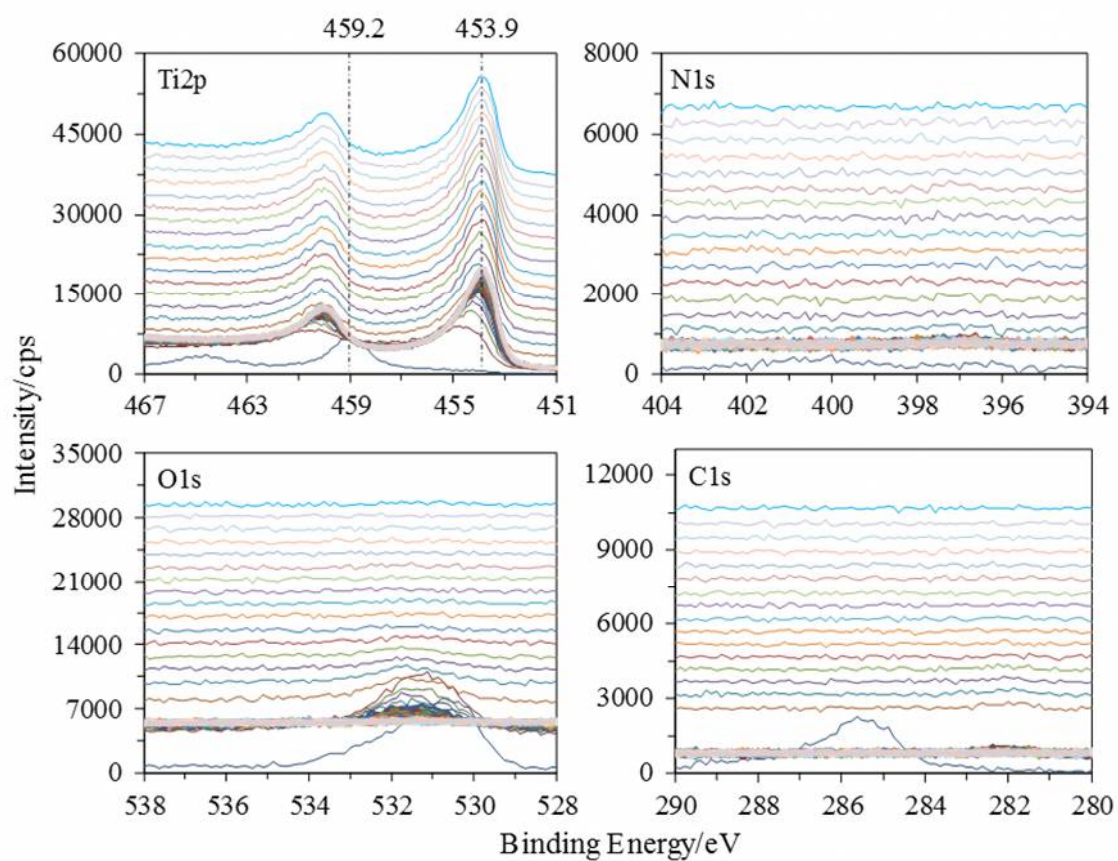


Fig.2-3. XPS depth profiles for Ti as received.

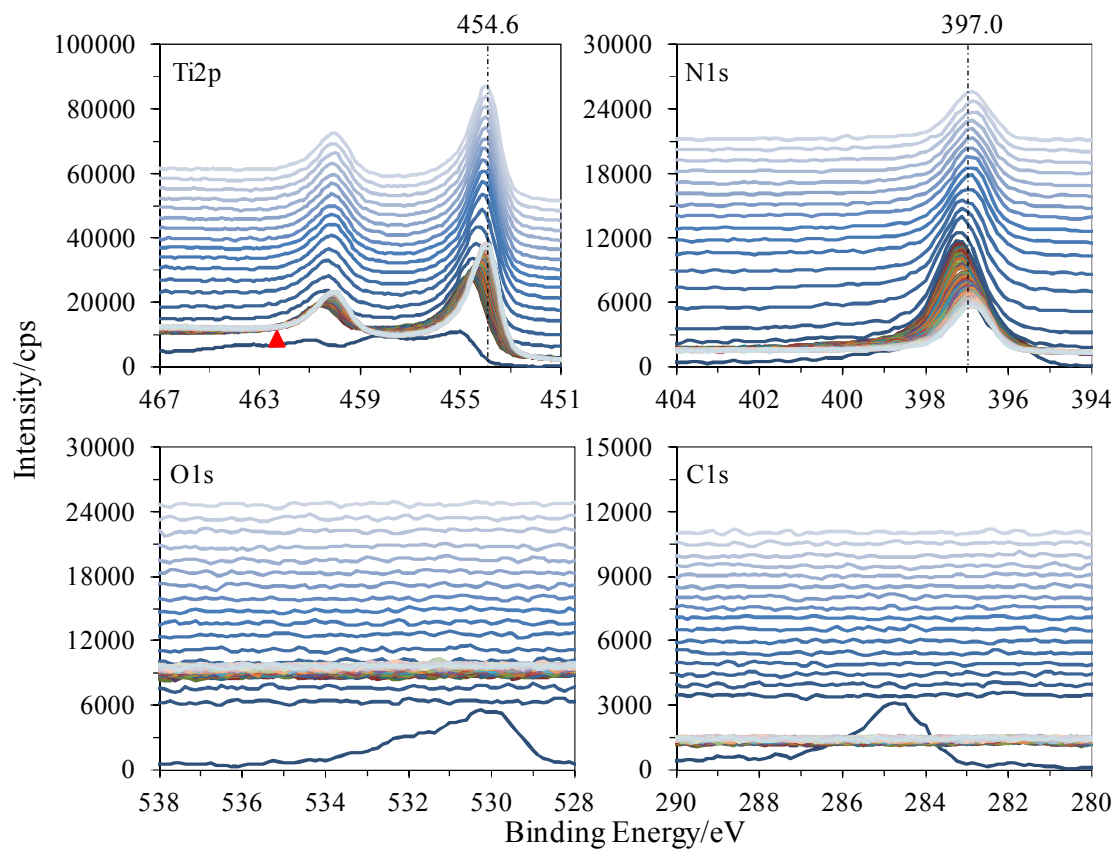


Fig. 2-4. XPS depth profiles for Ti treated by N₂-CAMP for 120 s.

Fig. 2-5 には、N₂-CAMP 処理した Ti 試料表面を一度 Ar⁺イオン（加速電圧 3 kV）でスパッタした表面の Ti2p 高分解能スペクトル（Fig. 2-4 の▲印で示されたスペクトル）とカーブフィッティングの結果を示す。Ar⁺イオン（加速電圧 3 kV）で一回スパッタした Ti 試料表面からは、自然酸化膜や汚染に起因する O および C 原子は除去され、純粋な Ti の Ti2p_{3/2} ピークが 453.9 eV に観測されたのに対し、N₂-CAMP 処理した Ti 試料では、それが大きく高エネルギー側にシフトし、454.6 eV に観測された。スペクトルの形状は高エネルギー側へテーリングした非対称な形を示しており、窒化物や酸化物からなる複数の結合状態が混在しているものと推測された。Fig. 2-5 は、Table 2-1 の 2-5 の 4 つの結合状態、TiN (Ti2p_{3/2}, 455.8 eV)⁵⁾、TiO₂ (Ti2p_{3/2}, 459.2 eV)⁶⁾、TiO (Ti2p_{3/2}, 455.1 eV)⁷⁾ および Ti₂O₃ (Ti2p_{3/2}, 457.2 eV)⁸⁾ を用いて行ったカーブフィッティングの結果を示している。その結果、ピーク成分 1 が、新たな未知の結合状態 (Ti2p_{3/2}, 454.6 eV) として生成することが明らかとなった。成分 1 は窒素欠陥型の窒化チタン TiN_x ($x < 1$) と考えられる^{9),10)}。1000 W の N₂-CAMP で 120 s 間処理したこの Ti 試料表面 (Fig. 2-5) では、TiN_x ($x < 1$)、TiN、TiO、Ti₂O₃ および TiO₂ のピーク強度比から、これらの成分がそれぞれ約 6 : 2 : 0 : 1 : 1 の割合で混在していると推察される。

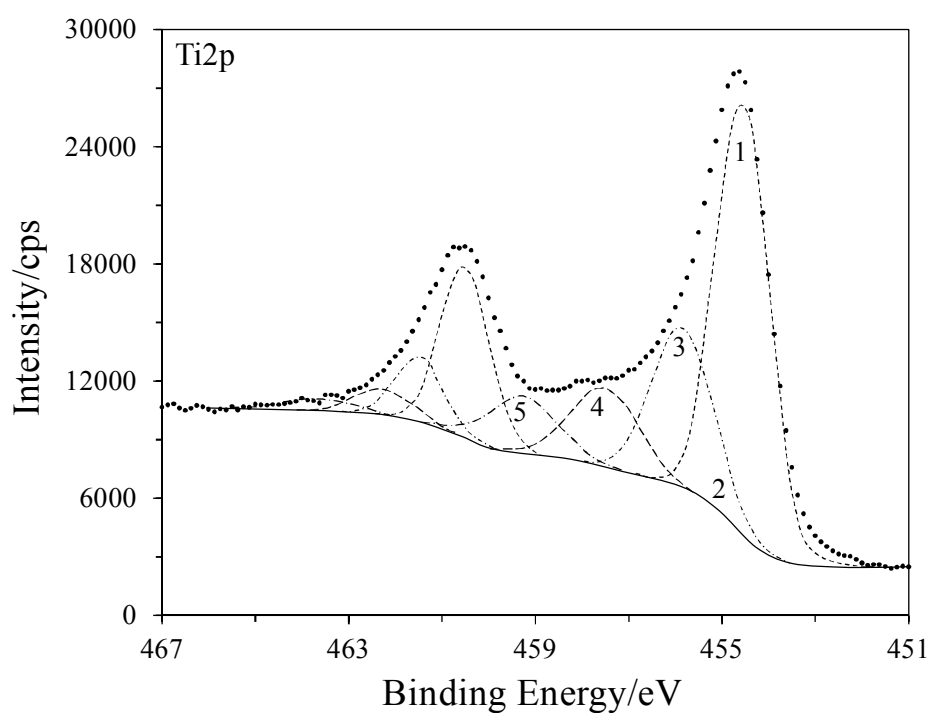


Fig. 2-5. XPS curve fitting result: Ti treated by N₂-CAMP for 120 s.

Table 2-1. Identification of Ti2p by N₂-CAMP 120 s

Ti2p	Binding energy/eV		FWHM /eV
	Exp. ^a	Ref. ^b	
1 TiN _x	454.6	—	1.3
2 TiO	—	455.1 ⁷⁾	—
3 TiN	455.8	455.8 ⁵⁾	1.6
4 Ti ₂ O ₃	457.5	457.2 ⁸⁾	1.7
5 TiO ₂	459.2	459.2 ⁶⁾	1.7

^aExperimental. ^bReference.

Fig. 2-6 には、1000 W の N₂-CAMP で 120 s 間処理した試料 (Fig. 2-6 (a)) および 240 s 間処理した試料 (Fig. 2-6 (b)) について、加速電圧 3 kV で Ar⁺イオンスパッタを 80 回繰り返し行った XPS 深さ方向分析の結果を示す。240 s 間処理した試料 (Fig. 2-6 (b)) では、Ar⁺ イオンスパッタの全過程で、Ti および N 原子の原子組成はそれぞれ約 50 at% であったが、それより短時間処理の 120 s 間処理試料 (Fig. 2-6 (a)) では、Ar⁺ イオンスパッタ 2 乃至 3 回までは、Ti と N 原子の原子組成は約 50 at% であったが、スパッタ回数が増して深さ方向に進むにつれ、窒素の割合が指数関数的に減少し、次第に収束して、80 回のスパッタでは、Ti : N = 3 : 1 に漸近した。この結果から、マイクロ波の照射時間を長くすることによって、より内部まで窒素が拡散し、厚い窒化層が形成されることが明らかとなった。

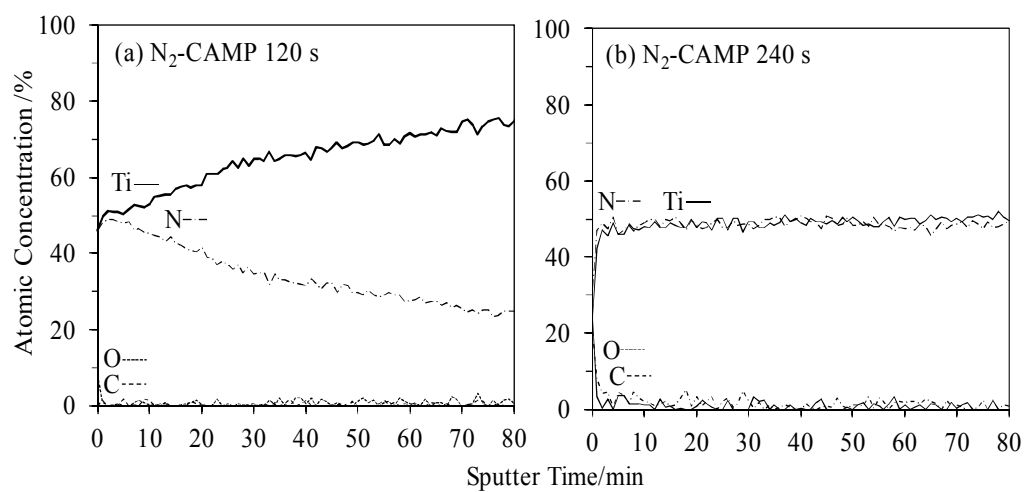


Fig. 2-6. XPS depth profiles: Ti treated by N₂-CAMP for 120 s (a) and for 240 s (b).

2.2.3.2 X線回折法による解析

Fig. 2-7 には、N₂-CAMP で 120 s 処理した Ti 試料の XRD パターンを示す。2 θ =39°および53°付近にそれぞれ TiN (0.30 Titanium Nitride) 結晶の(101)面および(102)面の回折に起因するピークまた、2 θ =42°付近には TiN (Osbornite, syn) の(200)面の回折に起因するピークが観測された。これらの値は D. Höche らの窒化チタン TiN の分析結果^{9,10)} (2 θ =39°および53°付近にそれぞれ TiN (0.30 Titanium Nitride) 結晶の(101)および(102)面の回折に起因するパターン、2 θ =42°付近に TiN (Osbornite, syn) の(200)面の回折に帰属されるパターンを観測している) とよく一致する。これらの XRD 測定の結果は、N₂-CAMP 処理により、表面に TiN および窒素欠損型の TiN_{0.3} 層が形成されたことを示しており、上述の XPS 測定の結果と矛盾しない。

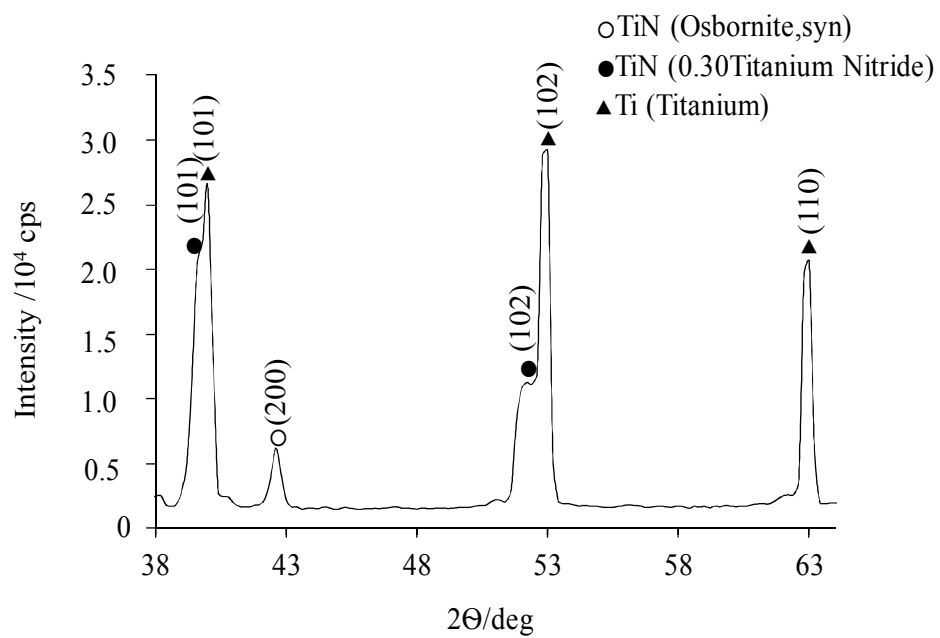


Fig. 2-7. X-ray diffraction patterns for Ti treated by 1000-W N_2 -CAMP for 120 s.

2.2.3.3 SEM および AFM による表面観察

Fig. 2-8 には，未処理の Ti 表面 (a) および 1000 W で 120 s 間 N₂-CAMP 処理した Ti 表面 (b) の SEM 像と AFM 像を示す．両者は明らかに異なり，(a) は比較的なめらかであるのに対し，(b) では，直径 50 nm から 80 nm 大の顆粒状の突起構造が観察された．また，AFM による，表面観察においても同様の結果が得られた．

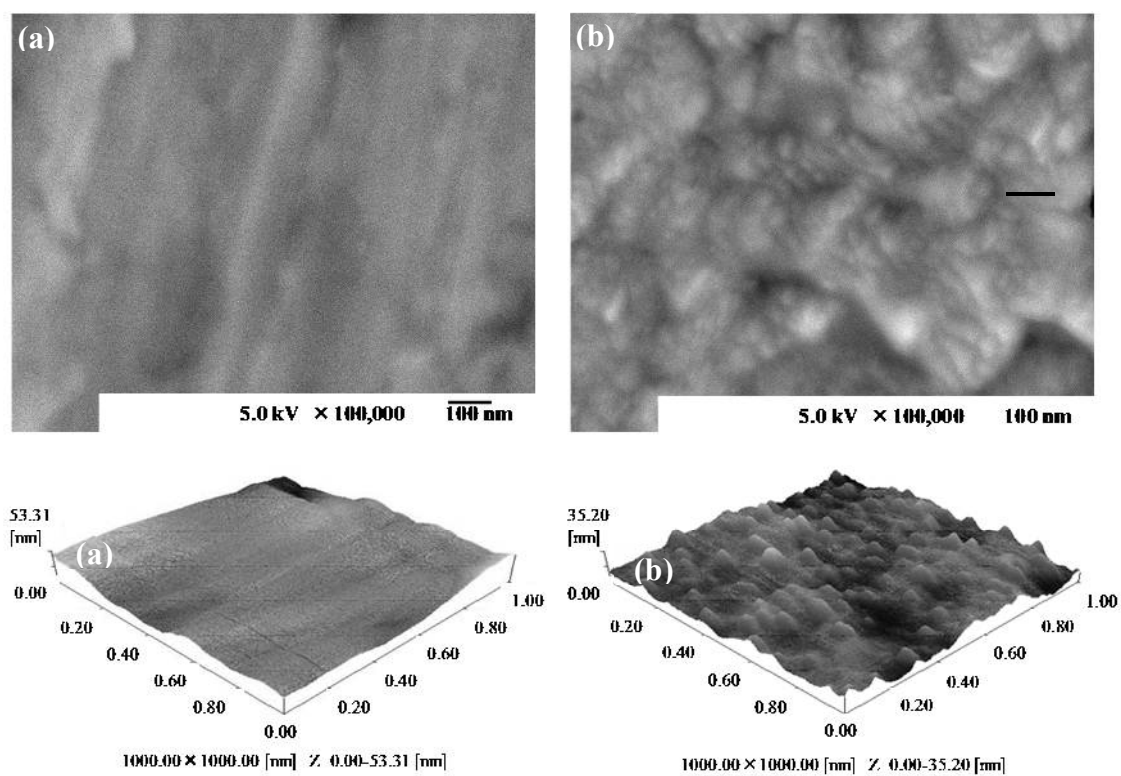


Fig. 2-8. SEM and AFM images:

2.2.3.4 SEMによるN₂-CAMP処理したTi試料断面の観察

平和テクニカ社製(ファインカット, SS-33 型)を用いて, Ti 板をカットした. このファインカットには, 新冷却方法の採用により, 砥石最小径まで冷却効果を発揮し, カットする際に試料表面の酸化を抑えられるなどの特長がある.

Fig. 2-9 は, N₂-CAMP 処理したチタン試料の SEM による断面観察の結果である. N₂-CAMP 処理により, Ti 表面に数 μm から 10 数 μm の厚さの窒化層を形成することができた.

Fig. 2-10 には, N₂-CAMP 処理におけるマイクロ波印加時間と Ti 表面に形成される窒化層の厚さの関係をプロットした. この結果から, マイクロ波印加時間と膜厚の間には, 有意な直線相関が認められた.

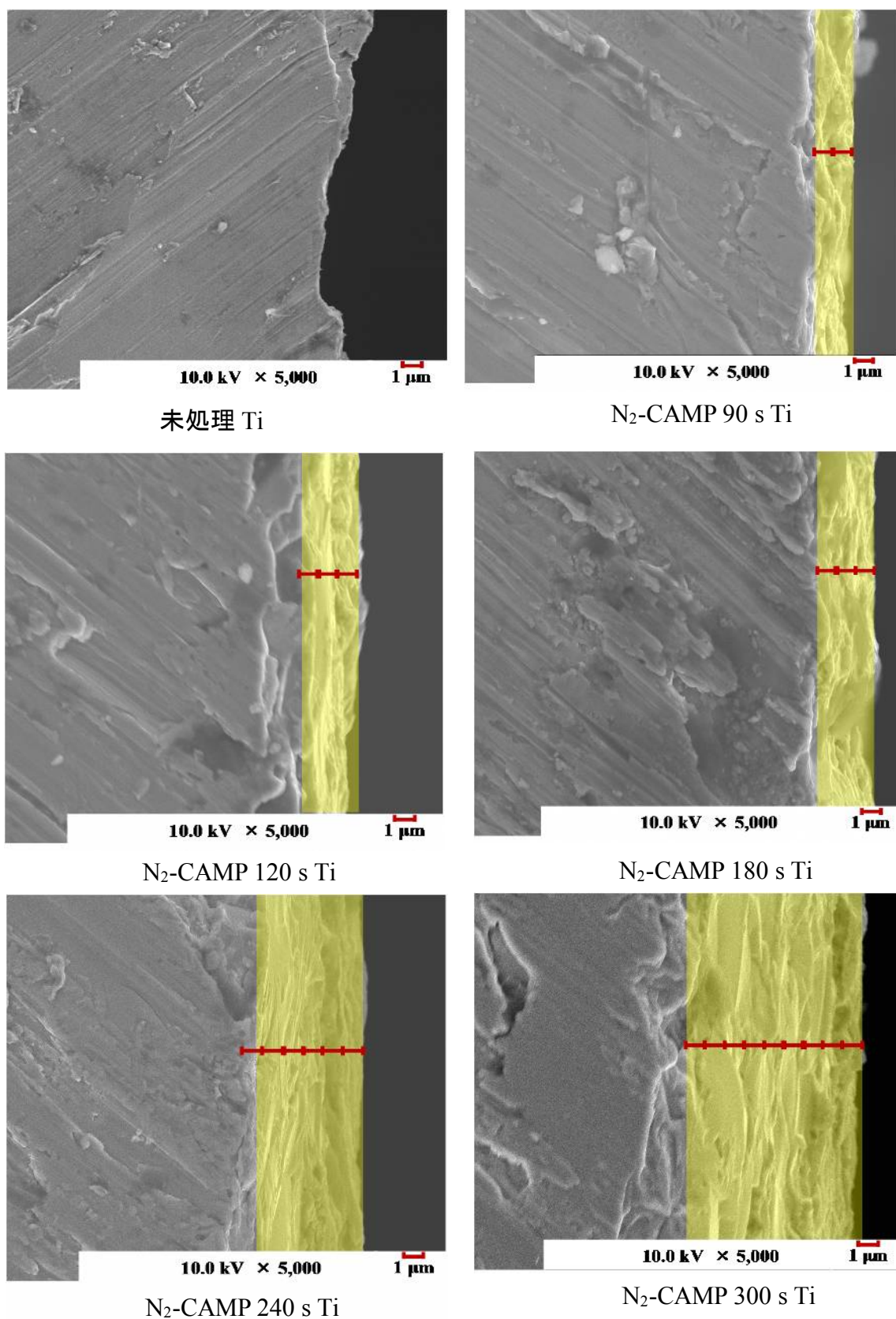


Fig. 2-9. SEM images :

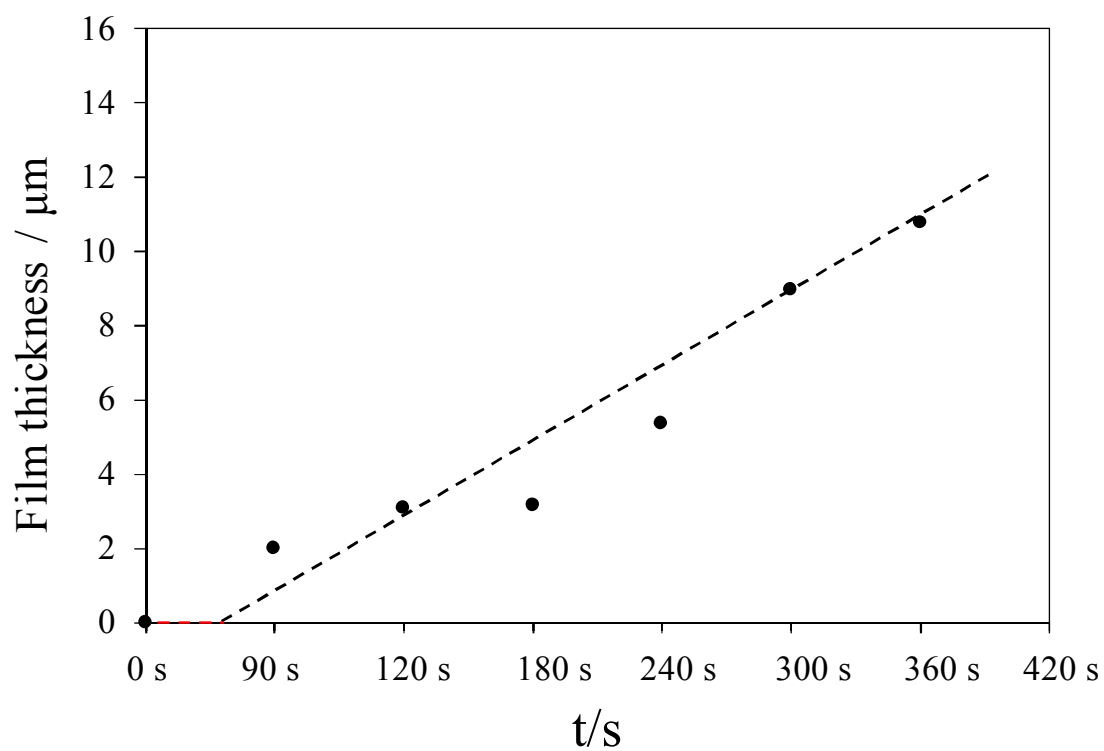


Fig. 2-10. Relationship microwave application time (s) and film thickness (μm).

2.2.3.5 マイクロビッカース硬度測定

ビッカース硬さ（英: Vickers hardness）は、硬さを表す尺度の一つであり、押し込み硬さの一種である。ダイヤモンドでできた剛体（圧子）を被試験体に押し込み、そのときにできるくぼみ（圧痕）の面積の大小で硬いか柔らかいかを判断する。圧子はピラミッドをひっくり返したような四角錐であるので、圧痕は理想的には正方形である。圧子を押し付ける荷重を一般に試験力と言い、試験力一定の下で硬い物質ほど圧痕は小さく、柔らかい物質ほど大きくなる。試験力は可変で、JIS 規格では 10 gf (98 mN) から 100 kgf (980 N) まで規定されているが、この範囲以外の試験力を用いることもある。試験力を概ね 1 kgf (9.8 N) 以下で測定した際のビッカース硬さとその測定方法を、マイクロビッカースと呼ぶ。薄膜や表面硬化層の断面硬さ測定には、マイクロビッカースが多く用いられている、例えば、窒化層の硬度の決定には、300 gf 以下の試験荷重でビッカース硬さまたはヌープ硬さを測定することが JIS G 0562 で定められている。

マイクロビッカース硬度の測定には、フィッシャー・インストルメンツ社製マイクロビッカース HM500 型を用いて、25 gf (245 mN) ～100 gf (980 mN) での荷重範囲で、荷重を 10 s 間保持する方法で行った。

Fig. 2-11 には、N₂-CAMP 処理した窒化チタンの硬度と膜厚の関係をプロ

ットした．N₂-CAMPによる120 sの短時間処理で，マイクロビッカース硬度 2250 ± 100 Hv の窒化チタン薄層が Ti 表面に形成したことがわかる．なお，窒化チタンのマイクロビッカース硬度の文献値は $2000 \sim 2400$ Hv¹¹⁾である．

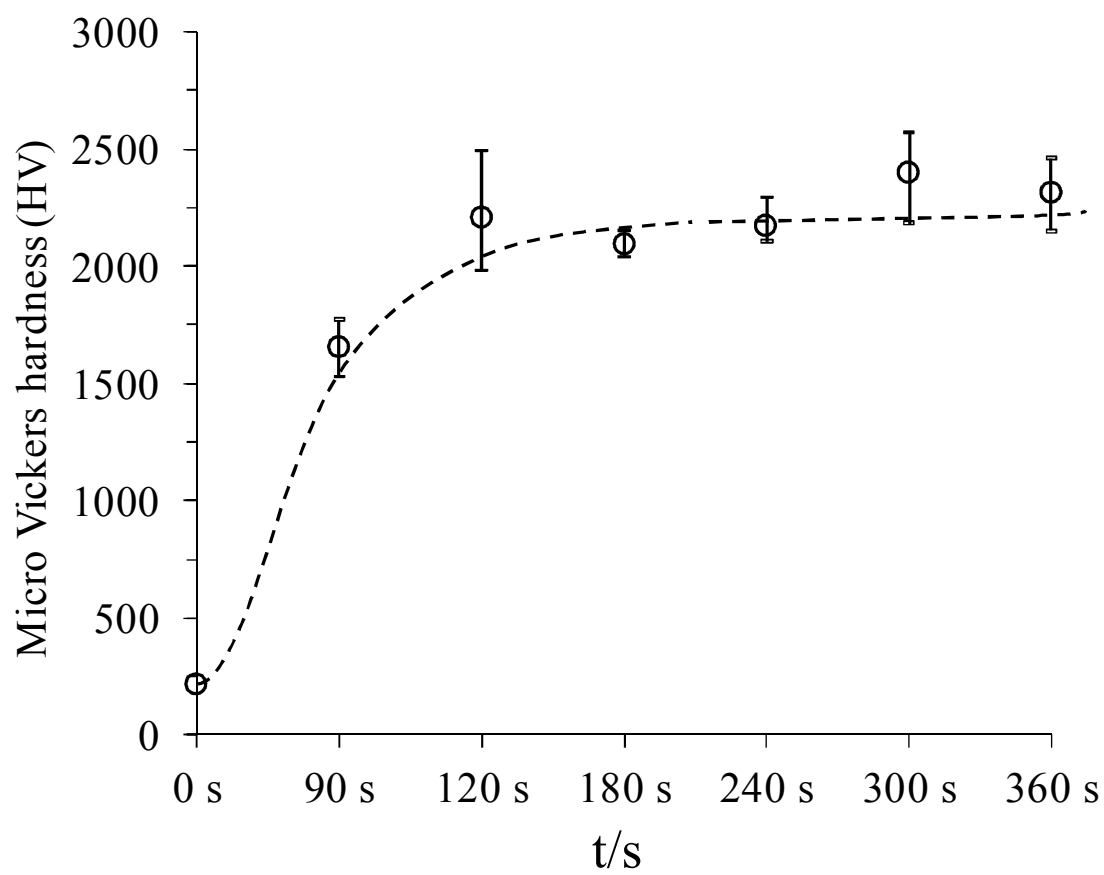


Fig. 2-11. Relationship microwave application time (s) and Micro Vickers hardness (Hv).

2.3 N₂-CAMP による金属チタンの表面窒化に及ぼす水の添加効果

2.3.1 実験方法

エージングした2枚のCFとセラミックスペーサで囲まれた空隙（ギャップ）にTi基板（10 mm×10 mm または 15 mm×15 mm）試料を置き，Ti 試料上にイオン交換水 40 μ l を添加した後，Ti 製カバープレートに乗せた，その様子を Fig. 2-12 に示す．反応処理系に再び N₂ ガスを通気し，20 分かけて空気を十分パージした後，700 cm³min⁻¹（STP）で N₂ ガスを通気しながら，1000 W の 2.45 GHz MW を印加し発生させた H₂O/N₂-CAMP で所定時間 Ti 試料表面を処理した．

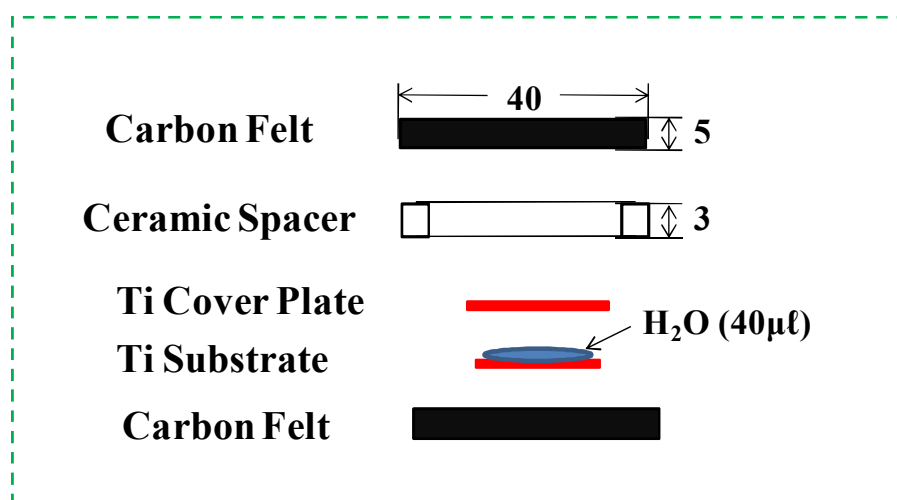


Fig. 2-12. Effect of water added to N_2 -CAMP on titanium nitriding.

2.3.2 結果および考察

2.3.2.1 X線光電子分光法による解析

Fig. 2-13 には, N₂-CAMP で 180 s 間処理した Ti 試料 (a) および H₂O/N₂-CAMP で 180 s 間処理した Ti 試料 (b) の XPS 深さ方向分析結果を示す. 3kV の Ar⁺ イオンスパッタを 80 回繰り返し測定した. 水を添加して処理した試料 (b) では, 80 回の全スパッタ領域に亘って Ti および N 原子がそれぞれ原子組成で約 50 at% ずつ存在したが, 水を添加しない試料 (a) では, Ar⁺ イオンスパッタ 10 回までは, Ti と N 原子が原子組成で約 50 at% ずつ存在したが, それ以降深さ方向に進むにつれ, 窒素の割合が減少した. この結果から, 水を添加しない系 (a) と水を添加した系 (b) では, 水を添加した系の方がより厚い窒化膜が形成されることがわかった.

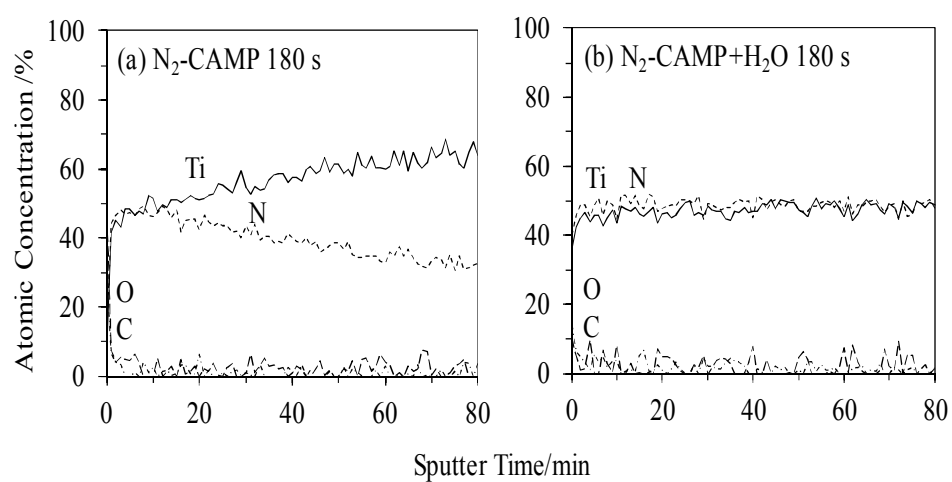


Fig. 2-13. XPS sputter depth profiles of Ti specimens: (a) treated by N₂-CAMP for 180 s. and (b) treated by H₂O/N₂-CAMP for 240 s.

2.3.2.2 X線回折法による解析

Fig. 2-14 には、1000 W の N_2 -CAMP および $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -CAMP で 0 s (未処理), 30 s , 60 s , 90 s および 120 s 処理した Ti 試料の XRD パターンを示す. 未処理の Ti 試料では、金属 Ti の XRD パターンが明確に観測された. N_2 -CAMP 90 s 以上の処理で $2\theta = 25^\circ$ に、アナターゼ型 TiO_2 の (101) 面の回折に起因するピークが観測された. また、水を添加した系で得られた試料では、60 s で $2\theta = 27.5^\circ$ に、ルチル型 TiO_2 の (101) 面の回折に起因するピークが観測され、90 s ではそのピーク強度が減少し、120 s 間の処理では消失した. 通常ルチル型 (TiO_2 , 873 K ~ 1073 K) ¹²⁾ はアナターゼ型 (TiO_2 , 673 K ~ 973 K) ¹²⁾ より高い温度条件で得られるが、この事実は、水の添加により処理試料表面の温度がさらに上昇したことを示唆したものと考えられる.

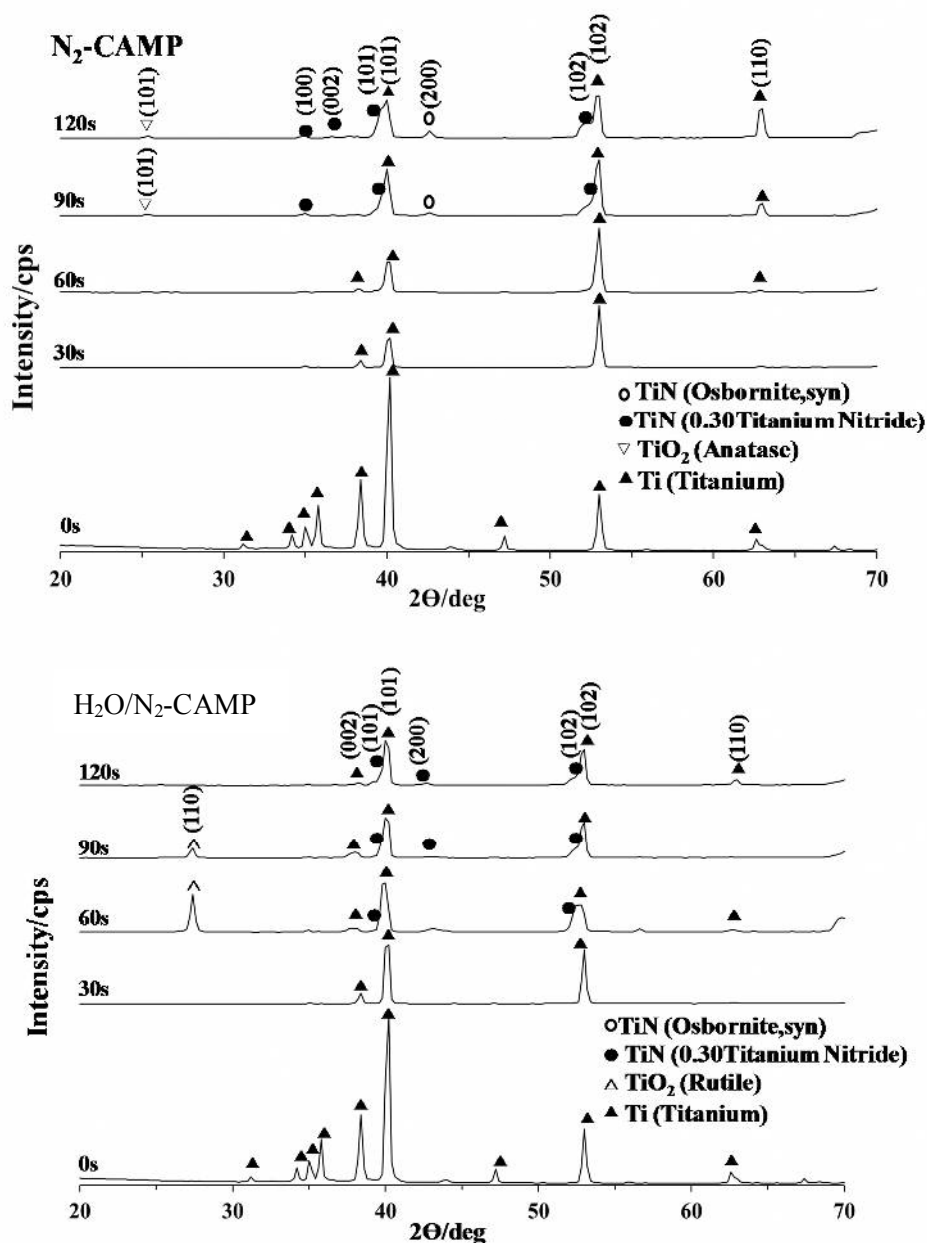
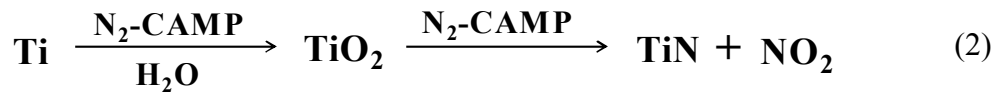


Fig. 2-14. X-ray diffraction patterns for 1000 W N₂-CAMP and H₂O/N₂-CAMP: microwave frequency and power are 2.45 GHz and 1000 W, respectively, and microwave irradiation times are 120 s, 90 s, 60 s, 30 s and 0 s (untreated).

2.4 表面窒化機構

N_2 -CAMP 処理および $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -CAMP 処理で生じた化学変化をそれぞれ (1) 式および (2) 式に示す. N_2 -CAMP 処理では, CF 間で N_2 から生じた窒素活性種 (N ラジカル, N_2^+ イオン, N^+ イオンなど) と表面の Ti 原子との反応で TiN が生成すると考えられる. 一方, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -CAMP 処理では, 反応初期において, 水の分解によって生じた酸素活性種により, Ti の酸化層が形成され, その後次第に, O 原子が N 原子に置換されて, TiN 層が形成され则认为られる.



2.5 結言

CF をマイクロ波 (MW) の吸収媒体として用い、窒素気流下で平行に配置した CF の積層体に MW を印加することにより CF 間に発生する高温の大気圧窒素マイクロ波プラズマ (N₂-CAMP) を用いて金属チタン (Ti) 表面の窒化を試みた。Ti 試料表面の分析は、XPS, XRD, AFM および SEM で行った。XPS および XRD 分析の結果、N₂-CAMP の作用により Ti 試料表面に N 原子が結合し、TiN 層および窒素欠損型の TiN_{0.3} 層が形成されたことが明らかとなった。N₂-CAMP 処理した Ti 試料の断面を SEM により観察した結果、N₂-CAMP 処理により Ti 試料表面に数 μm から十数 μm の窒化層が形成されたことが明らかとなった。また、マイクロビッカース硬度測定から、N₂-CAMP 処理で得られた窒化チタン層の硬度は $2250 \pm 100 \text{ Hv}$ であった。

参考文献

- 1) A. Azushima, Y. Tanno, H. Iwata and K. Aoki, *Wear*, **265**, 1017-1022 (2008).
- 2) K. T. Rie and T. Lampe. *J. Materials Sci and Engineering*, **69**, 473-481 (1985).
- 3) T. Bacci, G. Pradelli, B. Tesi, C. Gianoglio, and C. Badini, "Surface engineering and chemical characterization in ion-nitrided titanium and titanium alloys", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4309-4314 (1990).
- 4) H. Kuwahara and S. Kikuchi, *Proc. BEAMS*, 169 (1990).
- 5) Y. M. Shul'ga, V. N. Troitskii, M. I. Aivazov and Y. G. Borod'ko, *Zh. Neorg. Khim.*, **21**, 2621 (1976).
- 6) M. Murata, K. Wakino, S. Ikeda, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **6**, 459 (1975).
- 7) D. Simon, C. Perrin, J. Bardolle, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **1**, 175 (1976).
- 8) C. L. Liang et al., *Surface & Coatings Technology*, **201**, 5537-5540 (2007).
- 9) D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, A. Emmel, R. Queitsch, P. Schaaf, *J. Coat. Technol. Res.*, (4), 505-512 (**2008**).
- 10) A. L. Kameneva et al., *Journal of Biophysical Chemistry*, **2**, 26-31 (2010).
- 11) D. S. Stone, K. B. Yoder, W. D. Sproul, "Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation", *Journal of Vacuum*

Science and Technology, **A 9** (4), 2543–2547 (1991).

- 12) X. Liu, P. K. Chu and C. Ding, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering*, R. **47**, 49-121 (2004).

第3章 カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマによる 金属アルミニウムおよび鉄表面の窒化

3.1 CAMPによるアルミニウム表面の窒化

3.1.1 緒言

自動車工業におけるアルミニウムの使用は、エネルギー危機を契機とした軽量化対策の進展にともなって年々増加する傾向にあり、今後も自動車部品から金型類に至るまで広い範囲での使用が考えられている¹⁻⁴⁾。

アルミニウムは周知のように鋼などに比べて硬さが低く、しかも活性であることから⁵⁾、そのまま摺動部品などに使用した場合、耐摩耗性や耐焼付性に劣る。こうした点を改善するため、従来から耐摩耗性合金や種々の表面処理が開発されてきた。

一方、表面処理については、めっき、溶射、陽極酸化など、従来から種々の処理法⁶⁻¹⁰⁾が検討されて来たが、これらの方法で得られた処理層は、硬さが低く密着性や面性状等に問題があり、必ずしも必要な性能を発揮しないことがある。そのため最近では、より高性能な表面改質技術への要望が高まってきた。

アルミニウムの窒化に関しては古くから研究¹¹⁻¹⁵⁾が行われているが、アルミニウムの融点(660℃)以下の温度で窒化した例は少ない¹⁶⁾。最近では、イオン

注入法^{17,18)} やプラズマ窒化（イオン窒化）法^{19,20)} といったイオンやプラズマを利用する表面処理法が注目されており，アルミニウムの窒化に関してもこれらを用いた研究が報告されている．しかし，アルミニウムについては超高真空装置を用いて 100 Å ほどの薄い窒化アルミニウム膜を形成した上村の報告²⁰⁾を見るぐらいで，通常，市販されている 10^{-5} Torr (10^{-3} Pa) 台の到達真空度のイオン窒化装置では酸化が優先するためかアルミニウムの窒化はできないと言われてきた²¹⁾．

上述のアルミニウム窒化に関する従来の研究結果から，低温でのアルミニウム窒化を困難にしているのは，アルミニウムの酸素に対する反応性が窒素に対するそれより高いため⁵⁾，アルミニウム表面にすでに存在する緻密な自然酸化膜や，雰囲気中にわずかに存在する酸素や水分などの酸化性ガスが窒化反応を妨げるためと考えられる．したがって，アルミニウムの窒化を可能にするためには，この酸素の影響を除去する工夫や窒素雰囲気そのものの高活性化が必要と考えられる．

ここでは，新規な窒素の高活性化手法として，カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマ（CAMP）によるアルミニウムの表面窒化について述べる．

3.1.2 実験方法 (Al の N₂-CAMP 処理)

CAMP 窒化処理には、2.45 GHz のマイクロ波装置として電子レンジ（シャープ社製 RE-S26A-W 型）を用いた。1000 W, 600 W, 500 W および 200 W の4段階の出力（*P*）切り替えが可能である。Al 試料としては、ニラコ社製の Al 基板（純度 99.9 %, 10 mm×10 mm×1 mm）を用いた。製造の工程で Al 試料表面に形成された自然酸化膜を除去するため、前処理として、サンドペーパー（＃1000）で Al 試料表面を研磨し、エタノールで 15 分間超音波洗浄した。また、Al 製カバープレートについても同様の処理を行ったのち使用した。CF には、日本カーボン社製の 2500 °C 焼成品を用いた。形状は、厚さ 5 mm, 直径 40 mm のディスク上とした。Fig. 3-1 のように、CF とセラミック（Al₂O₃）製スペーサを重ねて CF 積層体とし、パイレックス製反応容器内のセラミックステージ上に置いた。CF ディスクとセラミックスペーサ（高さ 7.5 mm）で囲まれた空隙（ギャップ）に Al 試料を置き、汚染を防止するため処理面を Al 製カバープレートで覆った。反応容器内の空気を N₂ ガスで十分パージした後、乾燥管を通して N₂（900 cm³min⁻¹, 純度は 99.99 % 以上, 不純物として O₂ 分 50 ppm 以下）と Ar（200 cm³min⁻¹, 純度は 99.999 % 以上, 不純物として O₂ 分 2 ppm 以下, N₂ 分 6 ppm 以下）の混合ガスを通気しながら 1000 W のマイクロ波を 120 s 間印加し、窒化処理を行った。実際には、120 s の窒化処理を 10 分の時間間隔を開けて、4 回繰り返した。

返し行った．Al 試料の表面分析は，ULVAC-PHI 社製 ESCA Quantum 2000 型（Al $K\alpha$ 線，1486.6 eV）を用い，X 線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により行った．

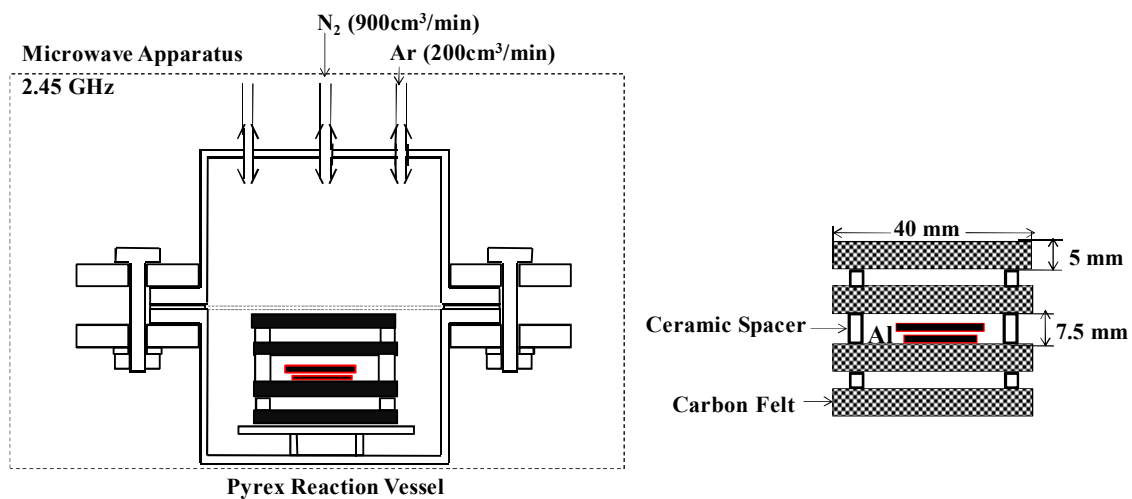


Fig. 3-1. Apparatus for Al nitriding using N₂-Ar/CAMP.

3.1.3 結果および考察

3.1.3.1 X線光電子分光法による解析

Fig. 3-2 (b) には、第2章で述べたTiのN₂-CAMP窒化と同じ条件で発生させたN₂-CAMPを用いて120 s間処理したアルミニウム表面のXPSワイドサーベイスpekトルを示す。また、比較のため、Fig. 3-2 (a) には、未処理のアルミニウム試料表面のワイドサーベイスpekトルを示す。未処理のAl表面で観測される汚染質に起因するC1s spekトルは、N₂-CAMP処理により著しく減少したが、O1sの強度がやや増加した。また、マグネシウム(Mg)のKLLオージェspekトルが、C1sピークの高エネルギー側に隣接して、強い強度で観測された。同時に、Mg2pおよびMg2sに帰属されるピークも観測された。これらのピークは、図中に記号(↓)で示した。N₂-CAMP処理にともなうAl基板表面でのOおよびMgの増加は、Al基板の市販品に元々不純物として含まれていたMgが、N₂-CAMPによりAl基板が加熱される過程で基板の内部から表面へ移動、析出し、酸化されて、表面にMg(OH)₂やMgOが生成したためと考えられる。いずれにしても、Alの表面窒化は、Tiと同様のN₂-CAMP条件では簡単に進行しないことがわかった。そこで、Alの表面窒化を可能にする条件について検討した。

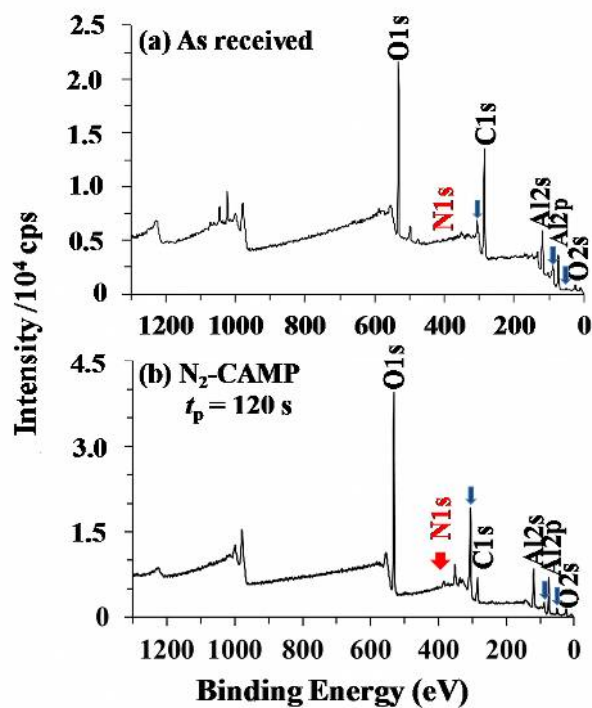


Fig. 3-2. XPS wide survey spectra: (a) Al as received and (b) Al treated by N₂-CAMP for 120 s.

3.1.3.2 CAMP 処理を制御するパラメータ

本反応系を制御する条件としては、Table 3-1 に示したように、(1) マイクロ波出力 P 、(2) カーボンフェルト間距離 d 、(3) マイクロ波照射時間 t_p 、(4) プロセスガスの種類などが挙げられる。これらの条件を一つ一つ変えて実験を行い、Al の CAMP 窒化条件の最適化を行った。

Table 3-1. Parameters to control CAMP nitriding.

1	マイクロ波出力	P [W]
2	カーボンフェルト間距離	d [mm]
3	マイクロ波照射時間	t_p [s]
4	プロセスガスの種類	N_2 N_2+H_2 N_2+Ar

	融点 (°C)	融解熱 (kJ mol ⁻¹)	熱容量 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Al	660	10.71	10.71
Ti	1668	14.15	14.15
Fe	1538	13.81	25.10

3.1.3.3 CAMP 温度の測定

光ファイバー放射温度計を用いて、CAMP 温度の測定を試みた。CAMP 自体の温度の実測は現状では困難であり、今回行った測定は、カーボンフェルト積層体外周温度の測定である。外周の温度はカーボンフェルト間の CAMP 温度に比べ低温であるが、内部の温度変化を反映していると考えることができる。外周の温度を計測することにより、CAMP の熱平衡到達時間や温度の時間変化プロファイルを推測することができる。測定には、ハザマ測器社製の光ファイバー放射温度計 M680 型を用いた。センサープローブは直径 1 mm の石英単芯型光ファイバー（長さ 1.8 m、プローブ先端 SUS 保護）である。検出波長は $0.9 \pm 0.15 \mu\text{m}$ であり、測定可能温度範囲は $350^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ である。カーボンフェルト積層体のうち、温度被測定部位を厚さ 2.5 mm のアルミナ (Al_2O_3) 製セラミックスペーサー外周上と定め、放射率を 0.20 とした。カーボンフェルトとセンサープローブ（SUS 保護シース）間の放電を避けるため、最短の測定距離を 15 mm とした。また、時間間隔については 0.5 秒間隔で行った。計測に用いたソフトは MIRDAC680 である。

3.1.3.4 CAMP 温度の測定結果

Fig. 3-3 の写真は、石英製光ファイバー放射温度計のプロープと測定部部品構成および配置の様子を示す。図中の (a) は石英ロッドと石英単芯ファイバーから成るセンサープロープ、(b) はセンサープロープヘッド (SUS 保護シース)、(c) はセンサープロープの固定具、(d) はカーボンフェルト対セラミックスペーサ (Al_2O_3) 外周温度測定のための配置、(e) は不活性ガス (N_2) により空気をパージしている様子、(f) は CAMP の発生と温度計測の様子を示している。

Fig. 3-4 には、CF 積層体セラミックスペーサ外周の温度変化の測定結果を示す。マイクロ波出力 (a) 500 W, (b) 600 W および (c) 1000 W で発生させた N_2 -CAMP による温度変化を示している。熱平衡到達時間はいずれの場合も約 120 s であった。一方、到達平衡温度は、それぞれ、(a) $T_{\text{eq}} = 769 \text{ K}$, (b) $T_{\text{eq}} = 827 \text{ K}$, および (c) $T_{\text{eq}} = 1000 \text{ K}$ であった。CAMP の温度は、マイクロ波出力が大きいほど高温となるが、熱平衡到達時間はマイクロ波出力に依らず、反応系に固有であることが示唆された。

Al は、チタンに比べ融点が低く 660°C (933 K) あり、マイクロ波出力の大きい条件やカーボンフェルト間隔の狭い条件、また、マイクロ波印加時間を長くすると融解することが予測され、実際に融解した。プロセスガスについて、窒素をはじめに、窒素と水素の混合ガス、窒素とアルゴンの混合ガスなどについて調べ

た．その結果，プロセスガスに窒素とアルゴンの混合ガス（Ar/N₂）を用いた場合により結果を得ることができた．

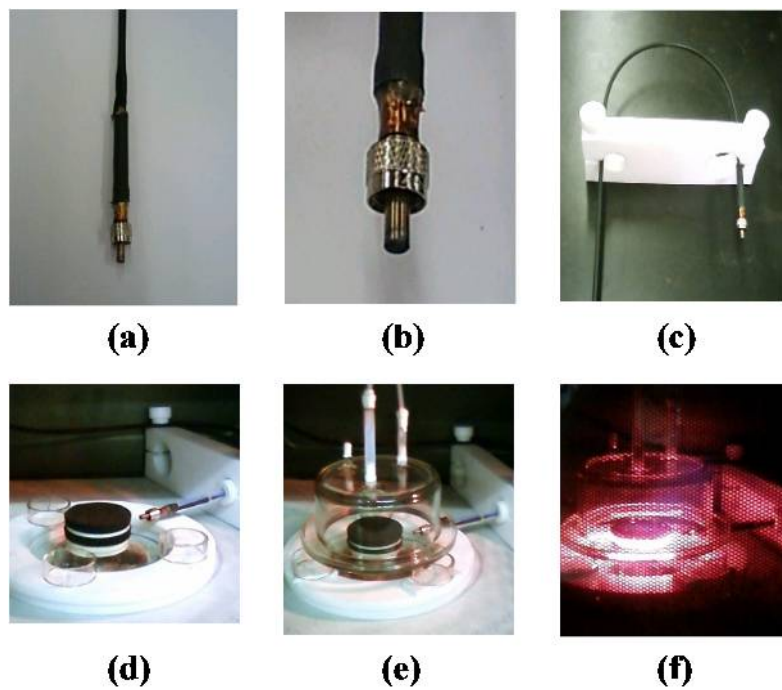


Fig. 3-3. Optical fiber radiation thermometer probe used and CAMP temperature measurement.

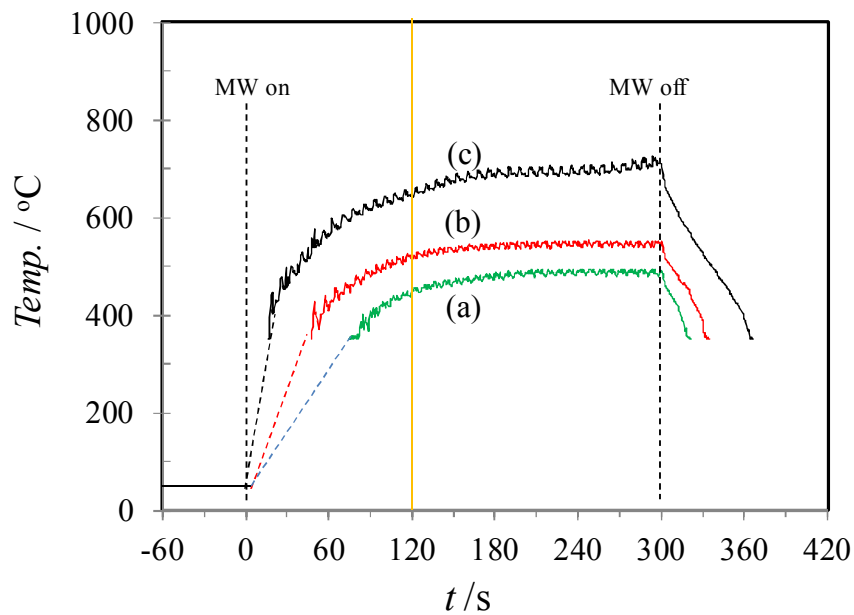


Fig. 3-4. CAMP temperature profiles measured using an optical fiber radiation thermometer: (a) $P = 500$ W, $T_{\text{eq}} = 769$ K, (b) $P = 600$ W, $T_{\text{eq}} = 827$ K, (c) $P = 1000$ W, $T_{\text{eq}} = 1000$ K.

3.1.3.5 Ar/N₂-CAMP 処理した Al 試料の XPS 分析

Fig. 3-5 には, 3.1.2 で述べた実験方法で, アルゴンと窒素の混合ガス (Ar/N₂) 気流下で 1000 W のマイクロ波を印加して発生させた Ar/N₂-CAMP を用いて 120 s 間処理を 10 分間隔で 4 回繰り返し行って得たアルミニウム表面の XPS ワイドサーベイスpekトルを示す. Ar/N₂-CAMP 処理した Al 試料表面では, 396 eV 付近に N 原子に起因するピーク (N1s) が観測され, Al 表面の窒化が示唆された.



Fig. 3-5 中, 矢印 (↓) で示したピークは, Mg の KLL オージェスペクトルであり, N₂-CAMP 処理した Al 基板表面の Mg の起源は, Al 基板中に元々不純物として含まれていた Mg が, N₂-CAMP による加熱の過程で基板の内部から表面へ移動, 析出したことによると考えられる. 同時に O1s が比較的強い強度で観測されたが, これは Mg が表面で酸化されて, Mg(OH)₂ または MgO が生成したためと考えられる.

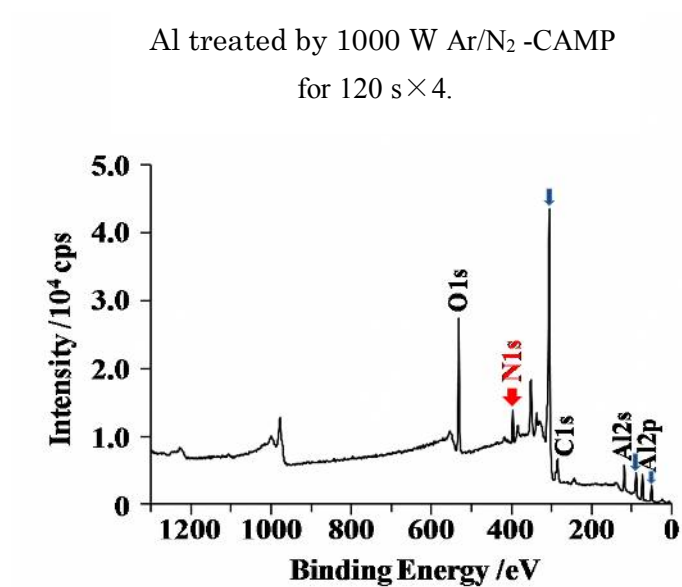


Fig. 3-5. XPS wide survey spectrum of Al surface treated by 1000 W Ar/N₂-CAMP for 120 s and repeated the same treatment four times with 10 minutes intervals.

Fig. 3-6 には, Ar/N₂-CAMP 処理した Al 試料表面の XPS 高分解能三次元デプスプロファイルを示す。測定は, Al K α 線, ビーム径 100 μ m, Pass Energy 23.50 eV, Step Size 0.050 eV, また, 深さ方向の分析においては, Ar⁺イオンによるスパッタ (加速電圧 4 kV) を用いた。それぞれ最表面のスペクトルを最下段に表示し, 深さ方向に進むにつれ上にスタックしている。最表面では, Al および N の他 O および C 原子の存在が認められるが, 一度 Ar⁺イオンでスパッタした表面以降では, O 1s および C 1s のピークは著しく減衰し, この事実は, O および C 原子の存在は, 自然酸化膜または表面の汚染質に起因することを示唆している。一方, N 原子は内部まで浸透しており, Ar/N₂-CAMP 処理により Al 試料表面が窒化されたことを示唆している。

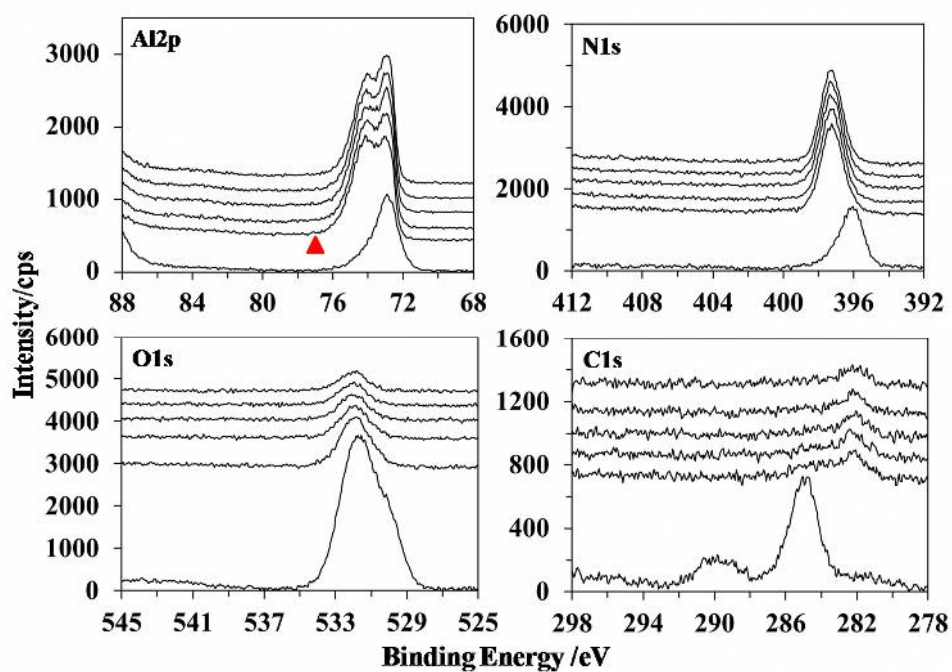


Fig. 3-6. Al₂p, N1s, O1s and C1s XPS narrow spectra stacking toward the depth for Al surface nitrided by CAMP: Al treated by Ar/N₂-CAMP for 120 s repeated 4 times with 10-minutes interval.

Fig. 3-7 には、一度 Ar^+ イオンでスパッター洗浄したあとの Ar/N_2 -CAMP 処理 Al 試料表面の $\text{Al}2\text{p}$ (Fig. 3-6 の ▲ で示した結果) スペクトルを示す。金属 Al, 窒化アルミニウム (AlN) および酸化アルミニウム (Al_2O_3) またはアルミニウムオキシド (Al-O)²²⁾ に起因する 3 成分で行ったカーブフィッティングの結果を示す。この表面では、 $\text{Al} : \text{AlN} : \text{Al-O}$ の状態が約 4 : 5 : 1 の割合で存在することが明らかとなった。

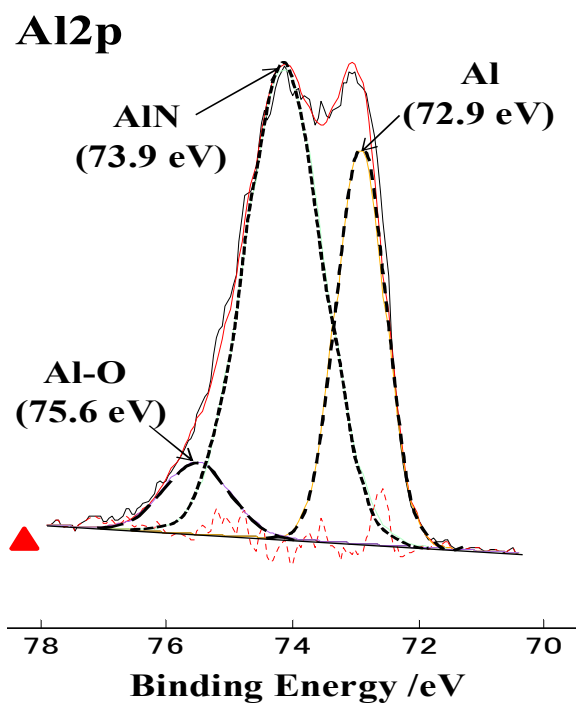


Fig. 3-7. Curve fitting for Al₂p spectrum marked with a symbol ▲ in Fig. 3-6: Al treated by Ar/N₂-CAMP for 120 s repeated 4 times with 10-minutes interval.

3.1.3.6 SEMによる断面観察

SEMによる断面観察を行うため、ファインカット（平和テクニカ社製，SS-33型）を用いて，Al 試料を試料中央でカットした．このファインカットは，試料冷却機構を具備しており，冷却効果により，カットする際の試料表面の酸化を抑制することができる．

Fig. 3-8 には，Ar/N₂-CAMP 処理した Al 試料断面の SEM による観察結果を示す．Ar/N₂ 気流下 1000 W のマイクロ波を印加して発生させた Ar/N₂-CAMP による 120 s 間処理を繰り返し 4 回行って得た Al 試料には，表面に厚さ 8 μm 程度の窒化層が形成されたことが明らかとなった．

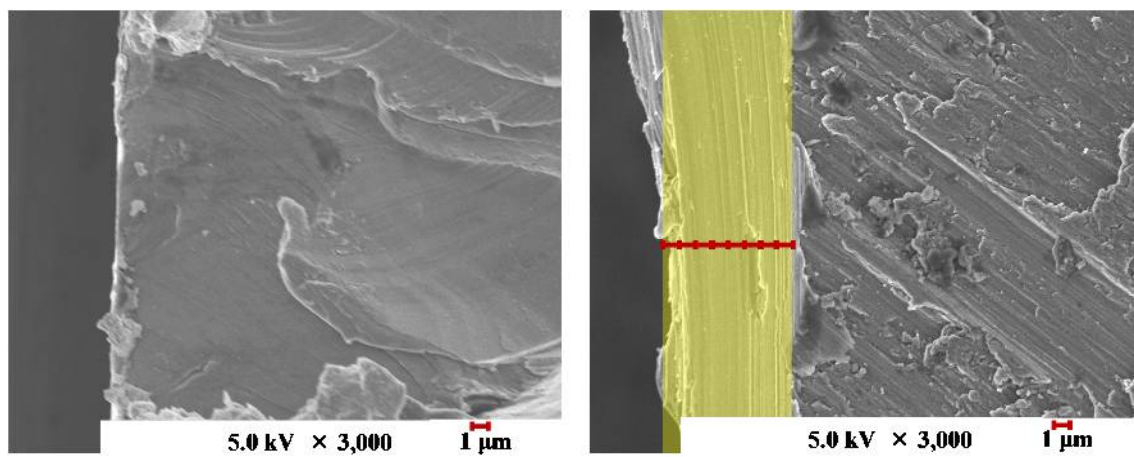


Fig. 3-8. SEM images.

3.2 CAMP による鉄の表面窒化

3.2.1 緒言

鉄鋼材料の表面処理には、高炭素マルテンサイトの形成を利用した炭素処理や、合金窒化物による析出強化を利用した窒化処理が広く行われているが、浸炭処理では処理ひずみの大きさが、窒化処理では処理時間の長さや硬化層の薄さが問題となっており、改善が求められている。

窒化鉄は現在注目されているレアアースレス磁石材料の一つであり、1972 年、東北大学の T. K. Kim 氏と高橋實博士らによって提唱された。高橋博士らは、真空蒸着法で作製した窒化鉄薄膜の α "-Fe₁₆N₂ が純鉄を上回る高飽和磁化値を有することを報告した^{23,24)}。

3.2.2 実験方法

Fe 試料としては、フルウチ株式会社製の Fe 基板（純度 99.9%, 15 mm×15 mm×1 mm）を用いた。Fe 試料の前処理には、サンドペーパー（＃1000）を用いて、製造時において最表面に形成された自然の酸化層を除去し、エタノールで超音波洗浄 15 分程度の洗浄処理した。また、Fe 製カバープレートも同様の処理を行った。Fe 試料の CAMP 窒化処理には、2.45 GHz のマイクロ波装置（シャープ社製電子レンジ、RE-S26A-W 型）を用い、第 2 章で述べた Ti の N₂-CAMP 処理と同

様の条件で N₂-CAMP 処理を行った。試料の表面分析は、Phi 社製 ESCA Quantum 2000 型 (Al K α 線, 1486.6 eV) を用い、X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) により行った。

3.2.3 結果および考察

3.2.3.1 X 線光電子分光法による解析

Fig. 3-9 の (b) には、1000 W の N₂-CAMP で 120 s 間処理した Fe 試料表面の XPS ワイドサーベイスpekトルを示す。また、(a) には、比較のため、未処理の Fe 試料表面のワイドサーベイスpekトルを示す。これらは汚染質を含め、最表面に存在する原子の情報を含んでいる。未処理の試料 (a) では、706.7 eV に Fe 原子の Fe 2p スペクトルが観測されたほか、O および C 原子の O 1s および C 1s ピークがそれぞれ 530.8 eV および 285.9 eV に観測された。N 原子の N 1s ピークは認められず、原子組成は、Fe 10.1 at%, O 33.4 at%, N < 0.1 at% および C 56.4 at% であった。一方、N₂-CAMP 処理試料 (b) では、Fe 2p および N 1s ピークが観測された。表面に付着した不純物に由来すると考えられる C や O 原子のピーク強度は著しく減衰した。原子組成は、Fe 23.5 at%, N 6.3 at%, O 44.2 at%, および C 26.0 at% であった。この結果は、N₂-CAMP 処理により Fe 試料表面が窒化されたことを示唆している。

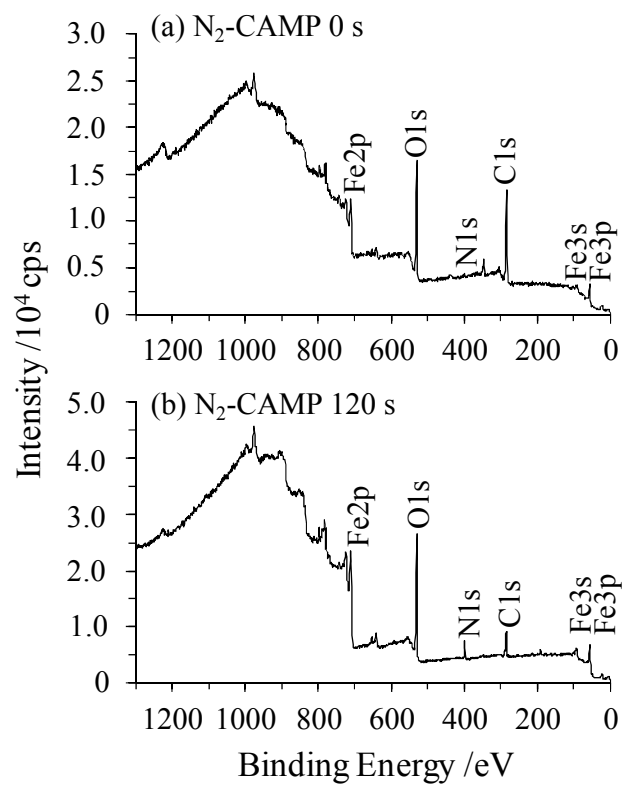


Fig. 3-9. XPS wide survey spectra: (a) as received and (b) Fe treated by 1000 W N₂-CAMP for 120 s .

Fig. 3-10 には、1000 W の N₂-CAMP で 120 s 間処理した Fe 試料表面の XPS 高分解能三次元デプスプロファイル（Fe 2p, N 1s, O 1s および C 1s について示す）を示す。XPS 測定には、Al K α 線（1486.6 eV）、ビーム径 100 μ m、Pass Energy 23.50 eV、Step Size 0.050 eV、また、深さ方向の分析においては、Ar⁺イオンによるスパッタ（加速電圧 3 kV）を用いた。それぞれ最表面のスペクトルを最下段に表示し、深さ方向に進むにつれ、上にスタックしている。最表面では、Fe および N のほかに、O および C 原子の存在が認められるが、一度 Ar⁺イオンでスパッタした表面以降では、O 1s および C 1s のピークは著しく減衰し、この事実は、O および C 原子の存在は、自然酸化膜または表面に付着した汚染質に起因することを示唆している。一方、N 原子の N 1s のピークも同様に著しく減衰した。この結果は、N₂-CAMP 処理により Fe 試料表面に形成された窒化膜の厚さは数 nm 未満の非常に薄いものであることを示唆している。

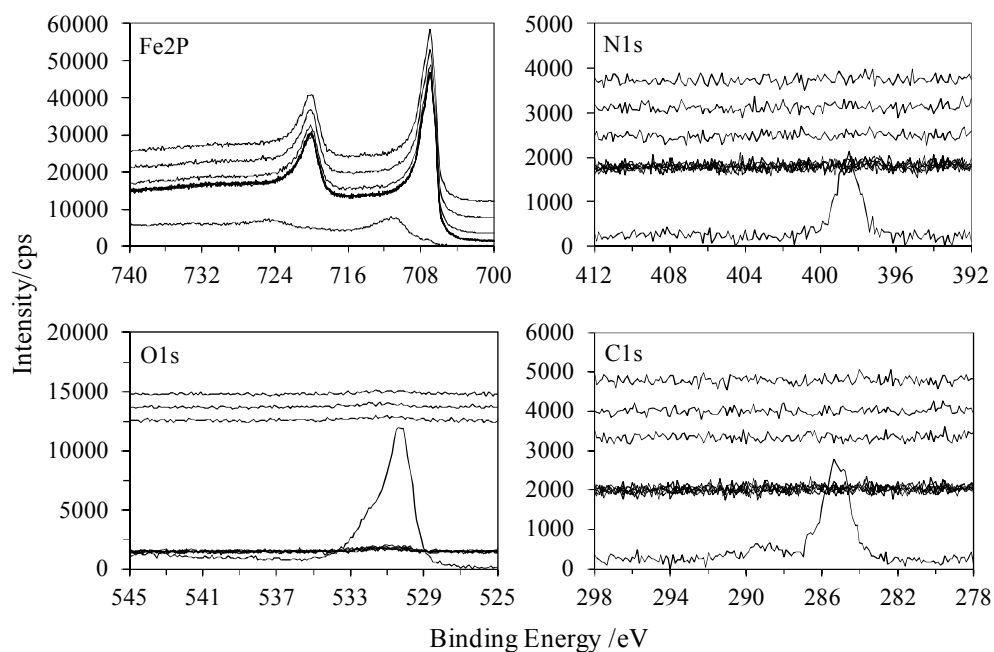


Fig. 3-10. Fe2p, N1s, O1s and C1s XPS narrow spectra stacking toward the depth for Fe surface nitrided by CAMP: Fe treated by N₂-CAMP for 120 s.

3.3 結言

本章は、CAMP による金属アルミニウムおよび鉄の表面窒化についての研究結果をまとめたものがある。金属アルミニウムは酸素に対する反応性が高いため、雰囲気中のわずかな酸素や水分子によっても表面が酸化され易く、窒化が進行しなくなる。しかし、プロセスガスに Ar ガスを添加した CAMP を用いることでアルミニウムの窒化が可能となった。N₂-CAMP 処理系に Ar ガスを添加することによって、N₂ ガスがより低温で活性化され、表面窒化が進行したものと推察される。Ar の効果としては、ペニング効果が考えられる。

一方、金属鉄は表層が窒化されると内部まで窒化が進行しなくなる。鉄およびアルミニウムに関しては、今後の研究に期待しなければならないが、これまでの研究から CAMP による表面窒化の可能性を見出すことができた。

参考文献

- 1) アルミニウム調査会編, 軽金属, **39** (6), 479 (1989).
- 2) 塚本昭, 日本金属学会会報, **26** (9), 847 (1987).
- 3) 宮田順, 自動車技術, **43** (7), 123 (1989).
- 4) 近田敏弘, 軽金属, **38** (2), 118 (1988).
- 5) 日本金属学会編, “金属データブック”, 81-83 (1974).
- 6) 馬場宣良, 軽金属, **34** (3), 205 (1984).
- 7) 村川亨男, 軽金属, **38** (8), 485 (1988).
- 8) 太刀川英男, “アルミニウム合金のイオン窒化”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27** (4), 49-59 (1992).
- 9) 金属表面技術協会, “物理的手法による表面改質”, **1**, (1986).
- 10) A. K. Suri, R. Nimmagadda, and R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **64** (2), 191-203 (1979).
- 11) K. M. Taylor and C. Lenie, *Journal of the Electrochemical Society*, (1960).
- 12) A. Geuther, *Liebigs Ann. Chem.*, **123**, 238 (1862).
- 13) J. Wolf, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **87**, 123 (1914).
- 14) 松尾重友, 堀田憲康, 西脇勇二, “流動層反応を利用した Al 粉末の窒化反応機構”, 窯業協会誌, **83** (10), 490-496 (1975).

- 15) 日置進, 山田俊宏, 波多野和好, 茨木善朗, 熱処理, **24** (4), 182 (1984).
- 16) 松尾重友, 米屋勝利, 松本義明, 鹿内聡, 窯業協会誌, **75** (8), 241 (1967).
- 17) N. Lieske and R. Hezel, *J. Appl. Phys.*, **52** (9), 5806 (1981).
- 18) B. Rauschenbach, A. Kolitsch, and E. Richter, *Thin Solid Films*, **109** (1), 37 (1983).
- 19) Y. Uemura, K. Tanaka and M. Iwata, *Thin Solid Films*, **20** (1), 11 (1974).
- 20) 上村揚一郎, 金属表面技術, **29** (1), 10 (1978).
- 21) 松田福久, 中田一博, 塔本健次, 長田幸雄, 日本熱処理技術協会第16回講演大会予稿集, **27**, (1983).
- 22) A. M. Mahmood et al., *Diamond and Related Materials*, **12**, 1315 (2003).
- 23) T. K. Kim and M. Takahashi, “Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment”, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 24) 高橋實, “高飽和磁気モーメント Fe_{16}N_2 磁性体の発見—発見までの経緯と将来の展望—”, 固体物理, **7**, 483 (1972).

第4章 カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマによる 金属チタン表面の酸化と生体組織適合性

4.1 緒言

人工股関節は、骨盤に埋め込まれるライナー大腿骨に挿入される先端に骨頭を有するステムからなる。人工股関節構造体の中で、特にステムとライナー表面に被せるメタルバックには生体活性能を付与し、骨との固着を促進させることが必要である。メタルバック表面には、プラズマ溶射によってチタン粉末が吹き付けられている。そのため、純チタン (Ti) に生体活性能を付与する研究が多く行われており、例えば、Ti を空気中で熱処理すれば、その表面に酸化チタンが形成され、疑似体液 (Simulated Body Fluid, SBF と略す) 中でアパタイトが形成されることが報告されている¹⁻³⁾。しかし、そのアパタイト形成能はあまり高くなく、熱処理後に紫外線処理等の後処理が必要である⁴⁾。これは、Ti を空気中で熱処理した表面の表面電荷は、ほぼゼロであるためと考えられている⁵⁾。Ti を熱処理するだけで、表面電荷を有する酸化チタンが形成されれば、疑似体液中で高いアパタイト形成能を示すことが予想される。橋本らは、酸素分圧 $P_{O_2}=10^{-14}$ Pa の窒素雰囲気下で Ti を熱処理することによりハイドロキシアパタイト (HAp) 形成能の高い Ti 表面が得られたことを報告した⁶⁾。その表面は、最表面の窒素

を固溶したルチル層 (TiO_2) とその下層の窒化チタン (TiN) 層からなる2層の積層構造から成っており、酸窒化膜の厚さは約 100 nm~200 nm であった。しかし、この方法には、熱処理に超真空が必要でありコストがかかる、また、操作に熟練が必要である、処理に時間がかかるなどの問題がある。本章では、新規な CAMP 処理法を用いて、大気中で、短時間に、HAp 形成能の高い酸窒化チタン層をチタン表面に形成させる手法を開発することを目的とした。

4.2 実験方法

Ti 基板は、表面の自然酸化膜や汚染質を除去するため、表面をサンドペーパー (#2000) で研磨し、エタノールで 15 分間超音波洗浄した後、実験に用いた (Ti 基板の前処理)。また、Ti 製カバープレートも同様の処理を行った。エージングした 3 枚の CF ディスクと 2 個のセラミックススペーサから成る積層体の下から 2 段目 (中間) の CF 上に Ti 試料を置き、その上に Ti 製カバープレートを乗せた。その様子を Fig. 4-1 に示す。

まず、Ti 試料の上にイオン交換水 40 μl を添加した後、Ti 製のカバープレートを乗せ、空気下、1000 W のマイクロ波を 2 分間印加し、Ti 表面の酸化処理を行った。この酸化処理を 2 回繰り返した後、次に示す窒化処理を行った。即ち、処理系に純 N_2 (純度は 99.9995 % 以上、不純物として O_2 分 0.5

ppm 以下, CO 分 1 ppm 以下, CO₂ 分 1 ppm 以下) ガスを 700 cm³min⁻¹

(STP) で通気し, 約 20 分間十分空気をパージした後, 1000 W のマイクロ波を 2 分印加した.

処理試料表面の分析は, X 線光電子分光法 (XPS) および X 線回折法 (XRD) により行った. XPS には, ULVAC-PHI 社製 ESCA, Quantum 2000 型 (単色 Al K α 線 1486.6 eV) を用いた. また, XRD には, RIGAKU 社製, RINT2500 型 (Cu K α 線, 40 kV, 300 mA) を用いた. また, 表面モルフォロジーの観察は, 電界放射型走査電子顕微鏡 (JEOL 社製, ESCA, FE-SEM, JSM-6330F 型) により行った.

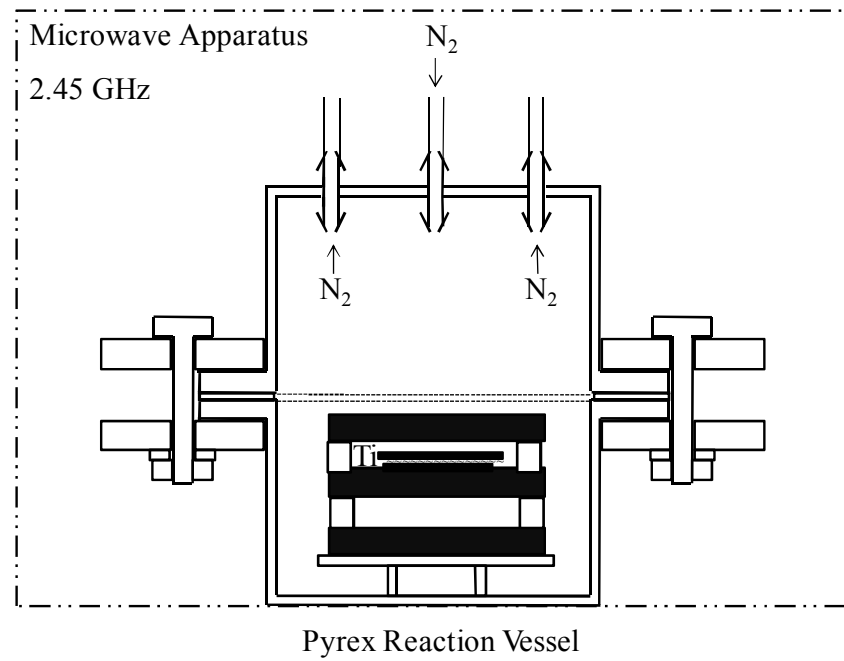


Fig. 4-1. Schematic diagram of the apparatus.

4.3 結果および考察

4.3.1 X線光電子分光法による表面分析

Fig. 4-2 の (a) および (b) には, それぞれ, Air-CAMP および N₂-CAMP を用いて, 酸窒化処理した Ti 試料表面 (a) と比較のため N₂-CAMP を用いて窒化処理した Ti 試料表面 (b) の XPS 深さ方向分析の結果を示す. また, Fig. 4-3 には, Air-CAMP 処理した後さらに N₂-CAMP 処理して酸窒化した Ti 試料表面の XPS 高分解能三次元デプスプロファイルを, Ti 2p, N 1s および O 1s について示す. 測定は, Al K α 線 (1486.6 eV), ビーム径 100 μ m, Pass Energy 23.50 eV, Step Size 0.050 eV, また, 深さ方向の分析においては, Ar⁺イオンによるスパッタ (加速電圧 4 kV) を用いた. それぞれ最表面のスペクトルを最下段に表示し, 深さ方向に進むにつれ, 上にスタックしている. 最表面の原子組成は Ti 28.7 at%, O 71.3 at% および N <0.1 at%であった. 一度 Ar⁺イオンでスパッタした表面の原子組成は, Ti 38.9 at%, O 59.5 at% および N 1.6 at%であった.

CAMP により, 酸窒化処理した表面では, 表面からある深さまでは酸化チタン (TiO₂) 層であり, この層の下部に N 原子を含む層が分布しており, 表面が二層構造になっている. この表面構造は, 橋本らの報告している表面⁶⁾と類似した構造になっていることが明らかとなった. 一方, N₂-CAMP を用いて窒化処理した Ti 試料 (b) では, 最表面における Ti : N の原子比が約 1 : 1 であり, 窒

化チタン（TiN）の状態になっていると考えられる.

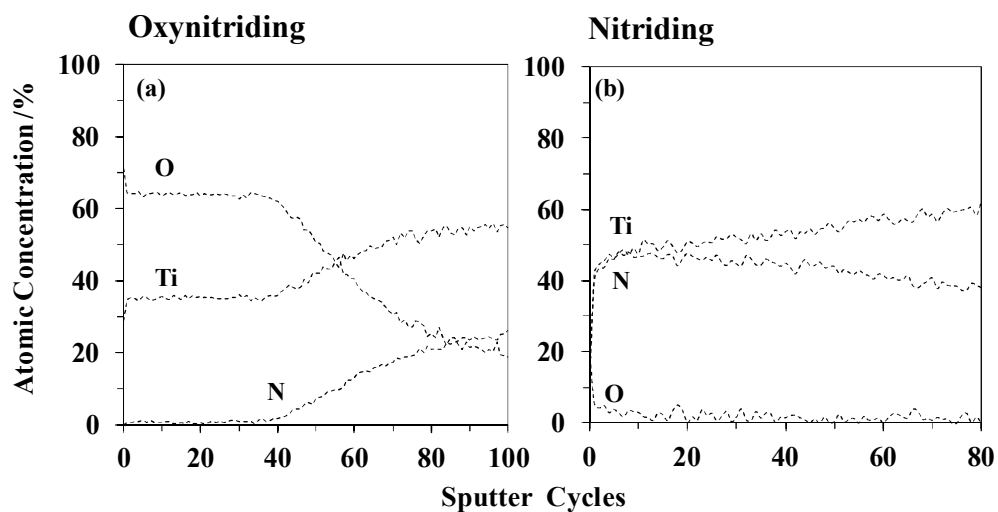


Fig. 4-2. XPS depth profiles: (a) oxynitriding, where Ti with 40 μl H_2O was treated twice using Air-CAMP for 120 s, and subsequently using N_2 -CAMP for 120 s; (b) nitriding, where Ti was treated only by N_2 -CAMP for 120 s.

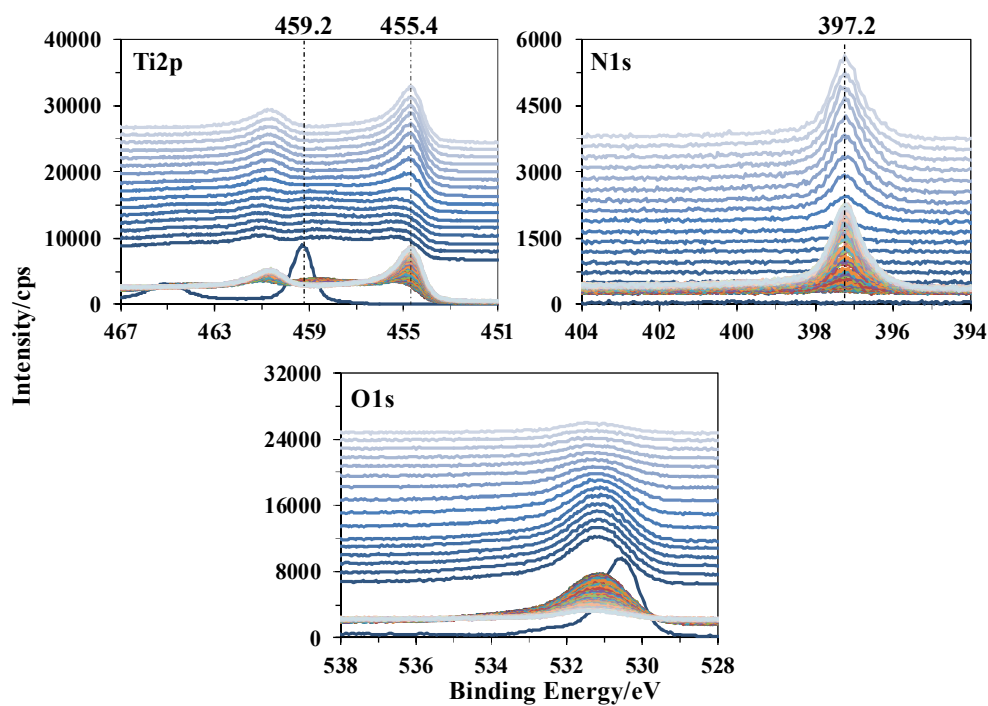


Fig. 4-3. Ti2p, N1s and O1s XPS narrow spectra stacking toward the depth for Ti surface oxynitrided by CAMP: Ti with 40 μl H_2O treated twice with Air-CAMP for 120 s and with N_2 -CAMP for 120 s.

4.3.2 SEM による表面観察

Fig. 4-4 には, SEM の観察結果を示す. 左からそれぞれ, 未処理の Ti 試料表面 (a), N₂-CAMP で処理した Ti 表面 (b), および Air-CAMP と N₂-CAMP を用いて酸窒化処理した Ti 表面 (c) の SEM 像である. また, 下段には, 上段の試料を 36.5 °C の SBF に 120 h 浸漬した後の SEM 像を示す. 未処理の Ti および窒化処理した Ti の表面では, アパタイトと考えられる結晶の形成がまばらにしか観察されなかったが, 酸窒化処理した表面では, 全面が生成した結晶で覆われている様子が観察された. Table 4-1 には, 本研究で用いた疑似体液の無機イオン濃度と pH の値を示す. また, 比較のため, ヒトの血漿の無機イオン濃度および pH の値を示した⁷⁾.

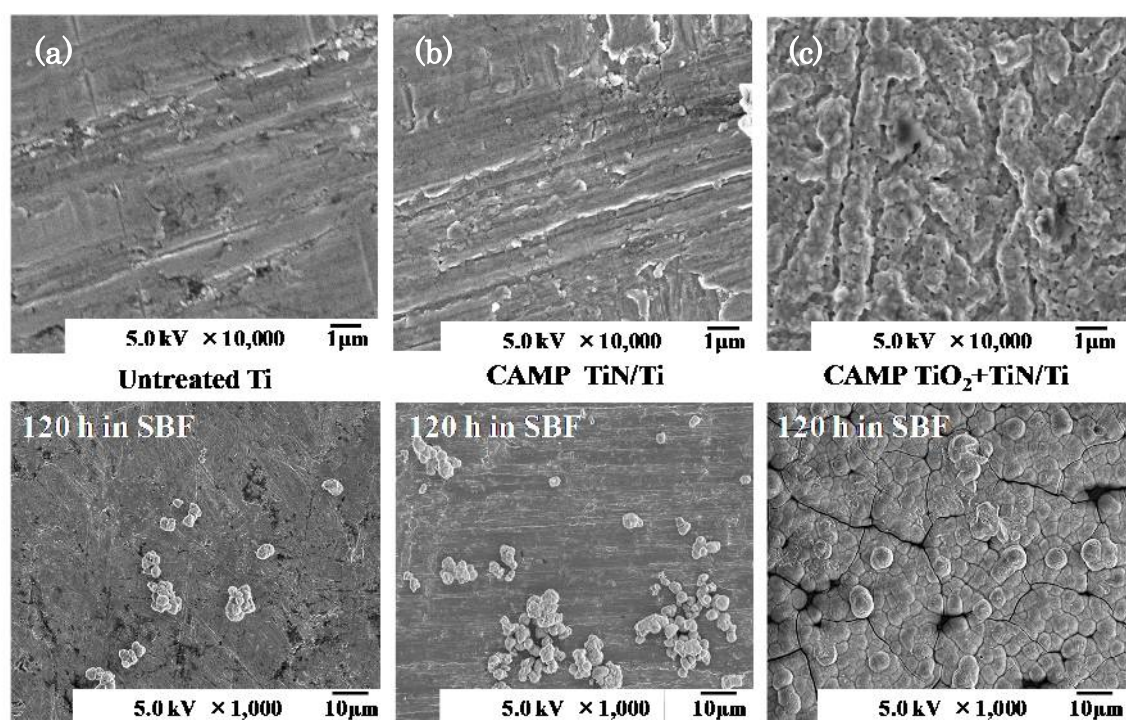


Fig. 4-4. SEM images: From the left Untreated titanium substrate, Nitriding titanium generated by N₂-CAMP and titanium oxynitridation from CAMP processing. At the bottom an all immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

Table 4-1

Ionic concentrations and pH of simulated body fluid (SBF) and human blood plasma.

Ion	Concentration (mM/dm³)	
	Simulated fluid	Blood plasma
Na⁺	142.0	142.0
K⁺	5.0	5.0
Mg²⁺	1.5	1.5
Ca²⁺	2.5	2.5
Cl⁻	148.8	103.8
HCO₃⁻	4.2	27.0
HPO₄²⁻	1.0	1.0
SO₄²⁻	0.5	0.5
pH	7.40	7.20~7.40

4.3.3 X線回折法による解析

Fig. 4-5 には, Ti を CAMP 酸窒化処理した表面で得られた結晶の XRD パターンを示す. ハイドロキシアパタイト (HAp) に帰属されるピークが $2\theta = 26^\circ$, 28° , 32° , 36° , 39° , 41° , および 56° 付近に観測された⁸⁻¹⁰⁾. また, $2\theta = 27^\circ$ および 54° には, TiO_2 (ルチル型) に起因するピーク, さらに, $2\theta = 42^\circ$ 付近には TiN (Osbornite, syn) の回折に起因するピークが観測された.

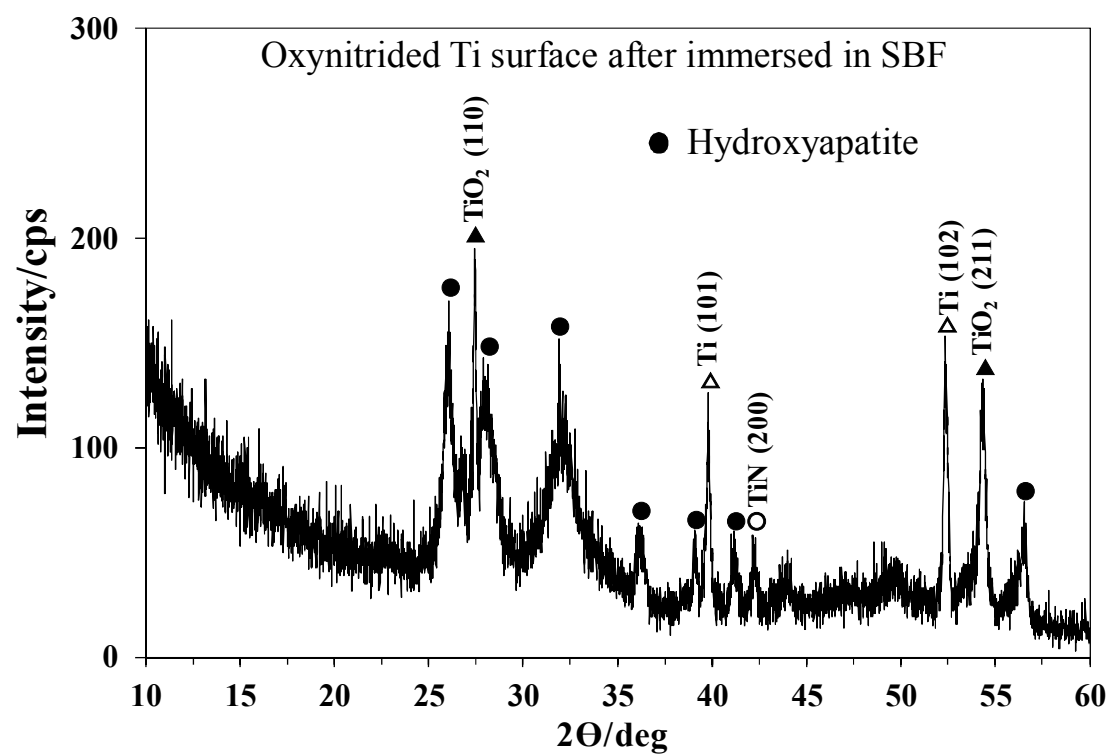


Fig. 4-5. XRD pattern for oxynitrided Ti surface after being immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

4.4 結言

第4章では、チタン (Ti) 表面に効果的な生体組織適合機能を付与することを目的に、N₂-CAMP および空気気流を用いた Air-CAMP による Ti 表面の酸窒化処理について述べた。Ti 表面の酸窒化処理では、先ず Air-CAMP で表面を酸化処理して二酸化チタン層を形成させ、その後、ガス置換して N₂-CAMP で窒化処理を行う二段階処理プロセスを採用することにより、SBF に対して活性な酸窒化表面を創製することに成功した。すなわち、SBF に浸漬した未処理の Ti 表面および窒素気流下で CAMP 窒化した Ti 表面ではアパタイトの形成はほとんど認められなかったが、適正に酸窒化処理した Ti 表面では、アパタイトと考えられる白色結晶性の膜が Ti 表面に形成され全面を覆った。

XPS による表面解析の結果、適正に CAMP 酸窒化した表面では、最表面からある深さまでは酸化チタン (TiO₂) 層が形成されており、その下部に N 原子を含む層が分布する二重層の構造になっていることを明らかにした。

XRD 測定の結果、表面の酸化チタン層は TiO₂ のルチル型、酸窒化処理したチタン表面で形成された白色結晶性の膜は、骨や歯など生体硬組織の主成分であるヒドロキシアパタイト (HAp) であることが明らかとなった。

このルチル型の空孔がプラズマで生成する窒素カチオンを取り込んだ層は、表面が大きく正に帯電し、疑似体液中でリン酸イオン (負) が優先的に吸着し、

引き続いて Ca^{2+} イオンが引き寄せられ HAp 核が形成されたものと考えられる.

参考文献

- 1) X.X.Wang, W. Yan, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, *Biomaterials*, **24**, 4631-4637 (2003).
- 2) A. Sugino, K. Uetsuki, K. Tsuru, S. Hayakawa, C. Ohtsuki, A. Osaka, *Key Eng. Mater.*, 361-363 (2008); A. Sugino, K. Uetsuki, K. Tsuru, S. Hayakawa, C. Ohtsuki, A. Osaka, *Key Eng. Mater.*, 621-624 (2008);
- 3) A. Sugino, K. Uetsuki, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, C. Ohtsuki, *Mater. Trans.*, **49**, 428-434 (2008).
- 4) T. Shozui, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 530-535 (2008).
- 5) T. Kokubo, D. K. Pattanayak, S. Yamaguchi, H. Takadama, T. Matsushita, T. Kawai, M. Takemoto, S. Fujibayashi, T. Nakamura, *J. R. Soc. Interface.*, **7**, 503-513 (2010).
- 6) M. Hashimoto, K. Hayashi and S. Kitaoka, *Mat. Sci. Eng. C.*, **33**, 4155-4159 (2013).
- 7) A. Bigi, E. Boanini, S. Panzavolta, N. Roveri, “Biomimetic growth of hydroxyapatite on gelatin films doped with sodium polyacrylate”, *Biomacromolecules*, **1**, 752-758 (2000).
- 8) E. Zhang, C. Zou, G. Yu, “Surface microstructure and cell biocompatibility of silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate prepared by a biomimetic process”, *Mater Sci Eng C.*, **29**, 298-305 (2009).

- 9) X. Lu, Y. Leng, “TEM study of calcium phosphate precipitation on bioactive titanium surfaces”, *Biomaterials.*, **25**, 1779-1786 (2004).
- 10) Y. X. Pang, X. Bao, “Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1697-1704 (2003).

第 5 章 CAMP 酸窒化チタン表面に疑似体液から生成した 薄膜状物質の X 線光電子分光法による解析

5.1 緒言

ハイドロキシアパタイトの結晶構造の模式図を Fig. 5-1 に示す．外観は水晶と同じように六角柱状をしている．さらに微視的に見ると，カルシウムやリン原子が六方晶系を構成して立体的に，規則的に配列している．Fig. 5-1 中，カルシウム原子は小さな黒丸で，リン酸基 (PO_4) はリンを中心に，四つの酸素を頂点に配した 4 面体で，また，水酸基 (OH) は小さな黒丸と白丸の結合した対で表している．

c 軸を縦方向にとると，ハイドロキシアパタイト (HAp) の結晶構造^{1,2)} は，まず，c 軸に平行に OH 基が配列している．これを OH カラム (column) と言う．OH カラムの周りにあるカルシウム原子は正三角形を構成し， 60° ずつ回転しながら，うせん状に c 軸方向に積み重なっている．さらにそのカルシウム原子は，リン酸基 PO_4 の酸素によって取り囲まれている．リン酸基はリン原子 P を中心に四つの酸素に囲まれて正四面体を形成し，全体を構成している．

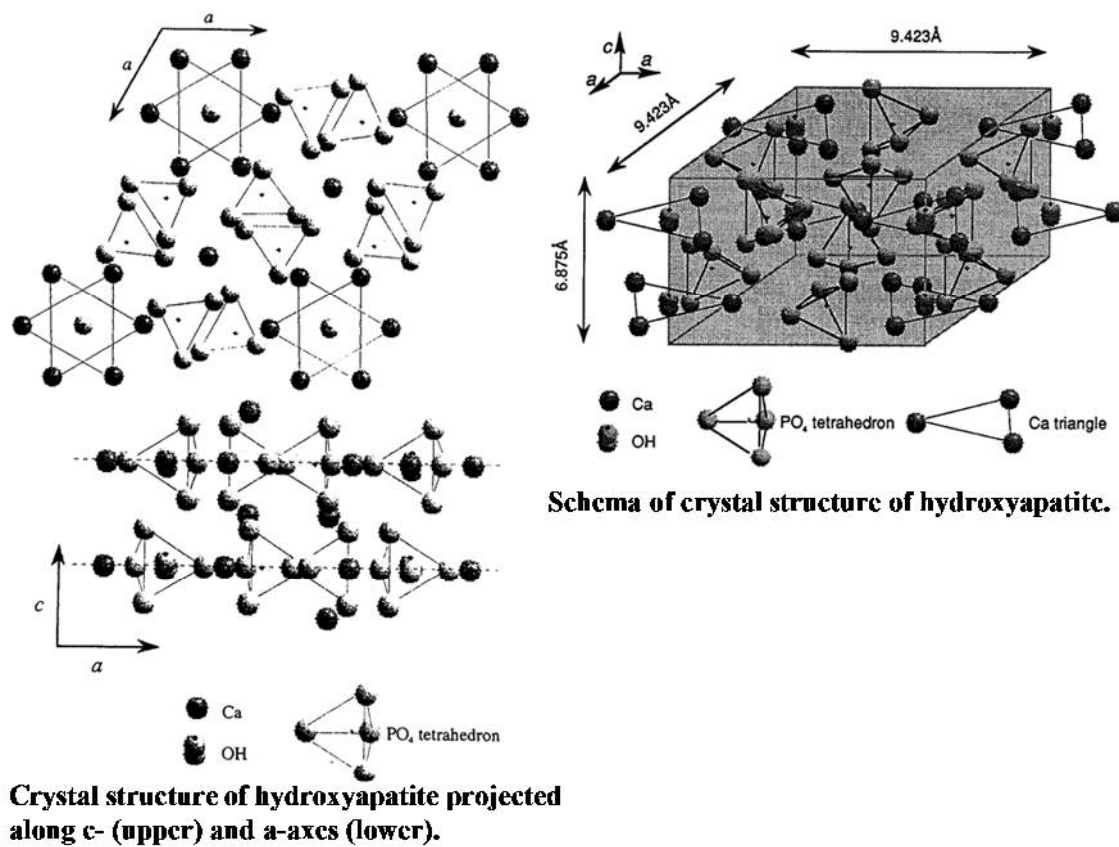


Fig. 5-1. Schematic View of the Crystal Structure of Hydroxyapatite.

5.2 結果および考察

5.2.1 X線光電子分光法による解析（ワイドサーベイ）

Fig. 5-2 には、酸窒化処理したチタン表面で得られた結晶性薄膜の XPS ワイドサーベイスpekトルを示す。右上に最表面を構成する原子の原子組成を示す。Ca, P, O が観測され、原子組成がそれぞれ、Ca 22.6 at%, O 64.0 at%, P 13.3 at%であった。この原子組成から、 $\text{Ca/P} = 1.699$ であり、ハイドロキシアパタイト（理論組成、Ca 23.8 at%, O 61.9 at%, P 14.3 at%, ただし、水素を除く）の化学式 $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ から計算した値 $\text{Ca/P} = 1.667$ とはほぼ一致していることがわかった。

XPS analysis:

HAp : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Calc. Ca/P=1.667

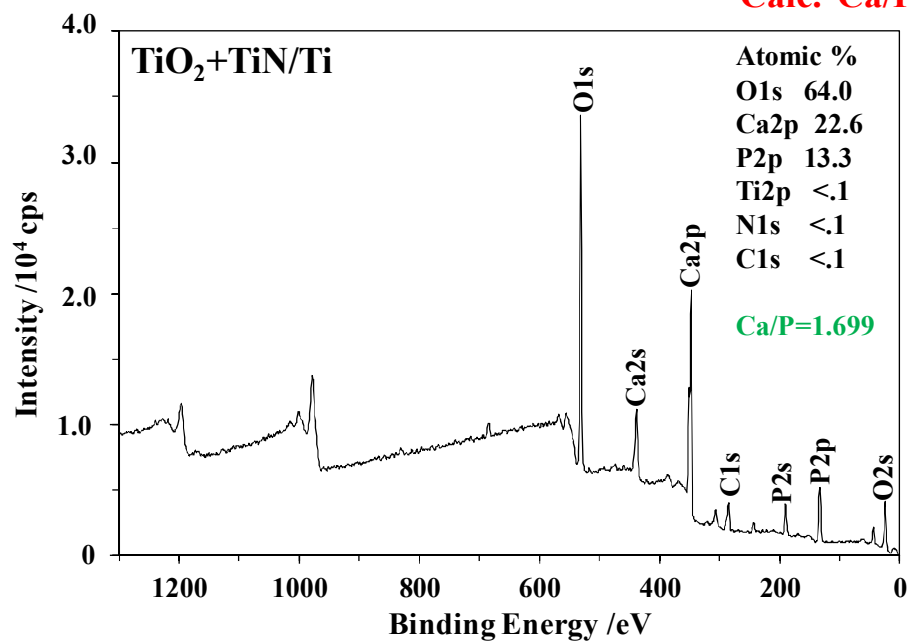


Fig. 5-2. XPS wide survey spectrum of white cristal-like membrane formed on an CAMP-oxynitrided titanium surface after immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

5.2.2 XPS ナロースペクトル (カーブフィッティング)

Fig. 5-1 に示すように、ハイドロキシアパタイト (HAp) の結晶構造中には、リン酸基 (PO_4) と結合したカルシウム (Ca-PO_4) や水酸基 (OH) と結合したカルシウム (Ca-OH) が存在する。酸素には、リン原子に結合した酸素原子 (O-P) と水素原子に結合した酸素原子 (O-H) が存在する。また、リンには、酸素原子と結合したリン原子 (P-O) と水酸基に結合したリン原子 (P-OH) が存在する。これらの結合状態の結合エネルギーと半値幅 (FWHM) を Table 5-1 に示す。これらの結合エネルギー (B.E) と半値幅 (FWHM) に基づいて、酸窒化処理したチタン表面に SBF から生成した結晶性薄膜の構成元素に由来する Ca2p , O1s および P2p の XPS ナロースペクトルについて、カーブフィッティングを行った。その結果を Fig. 5-3, Fig. 5-4 および Fig. 5-5 に示す。

Table 5-1

Values of binding energy (B. E.) and full width at half maximum (FWHM) of component peaks used for curve fitting of XPS Ca2p, O1s and P2p high resolution spectra acquired at the surface.

Chemical Bonding	Chemical State	Peak Position	B.E/ eV	FWHM/ eV
Ca-PO₄	Ca2p_{3/2}	(1)	346.70	1.63
Ca-OH	Ca2p_{1/2}	(2)	347.65	1.70
Ca-PO₄	Ca2p_{3/2}	(3)	350.20	1.63
Ca-OH	Ca2p_{1/2}	(4)	351.15	1.70
O-P	O1s	(1)	530.60	1.43
OH⁻	O1s	(2)	531.62	1.43
P-O	P2p	(1)	132.72	1.66
P-OH	P2p	(2)	133.99	1.35

Fig. 5-3 には, Ca 2p のナロースペクトルを示す. Ca 2p のピークは, リン酸基に結合したカルシウム ($\text{Ca}^{\text{*}}\text{-PO}_4$) と水酸基に結合したカルシウム ($\text{Ca}^{\text{*}}\text{-OH}$) でカーブフィッティングすることができ, それらのピーク面積比は約 3 : 1 の割合であることがわかった. Ca 2p は Ca 2p_{3/2} と Ca 2p_{1/2} から成り, これらのピークトップの結合エネルギー間隔は 3.5 eV であり, Ca 2p_{1/2} のカーブフィッティングには, これを 3.5 eV を固定値として行った. すなわち, PO_4^{3-} に結合する Ca に由来する Ca2p は図中の (1) 346.70 eV (Ca 2p_{3/2}) と (3) 350.20 eV (Ca 2p_{1/2}) の対, OH⁻ に結合する Ca に由来する Ca2p は (2) 347.65 eV (Ca 2p_{3/2}) と (4) 351.15 eV (Ca 2p_{1/2}) の対としてカーブフィッティングを行った. その結果は, HAp の結晶構造と矛盾しないことが判明した. なお, Ca 2p のピーク位置は, Baker らの HAp の分析結果とよく一致している³⁾.

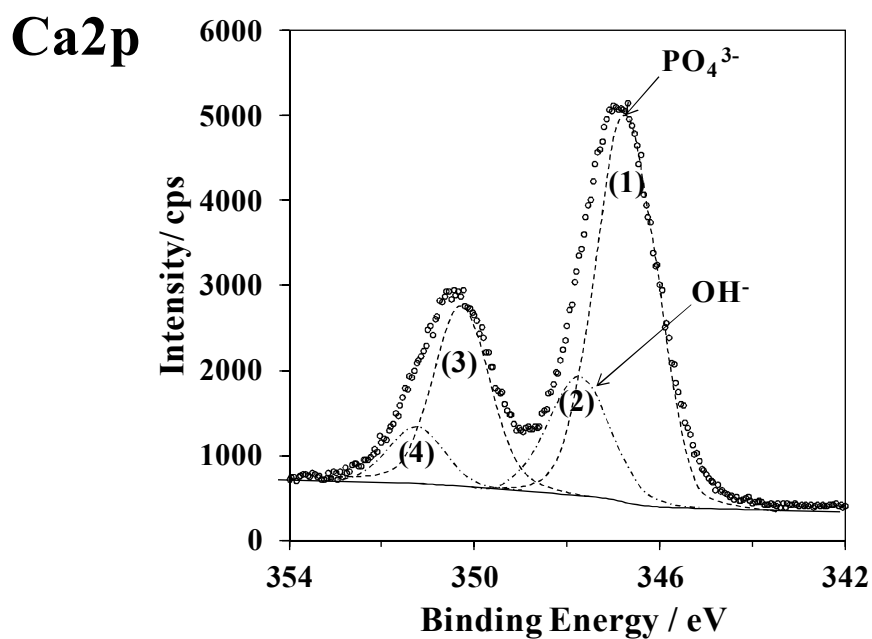


Fig. 5-3. Curve fitting for Ca2p XPS narrow spectrum of white crystal-like membrane formed on CAMP-oxynitrided titanium immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

Fig. 5-4 には、O1s のナロースペクトルを示す。このスペクトルは、リン原子に結合した酸素 ($\text{O}^{\ast}\text{-P}$) (1) と水酸化物イオンの酸素 (O^{\ast}H) (2) に由来する O1s でカーブフィッティングすることができ (O1s (O-P), 530.60 eV; O1s (OH⁻), 531.62 eV), それらのピーク面積比 (酸素原子比) は約 6 : 1 の割合であった。HAp の化学式から推算した比 12 : 1 に比べて水酸基の酸素が過剰であるが、これは、吸着水などの影響によるものと考えることができる。得られた結果は、Boyd らの HAp の分析結果とよく一致する^{4,5)}。

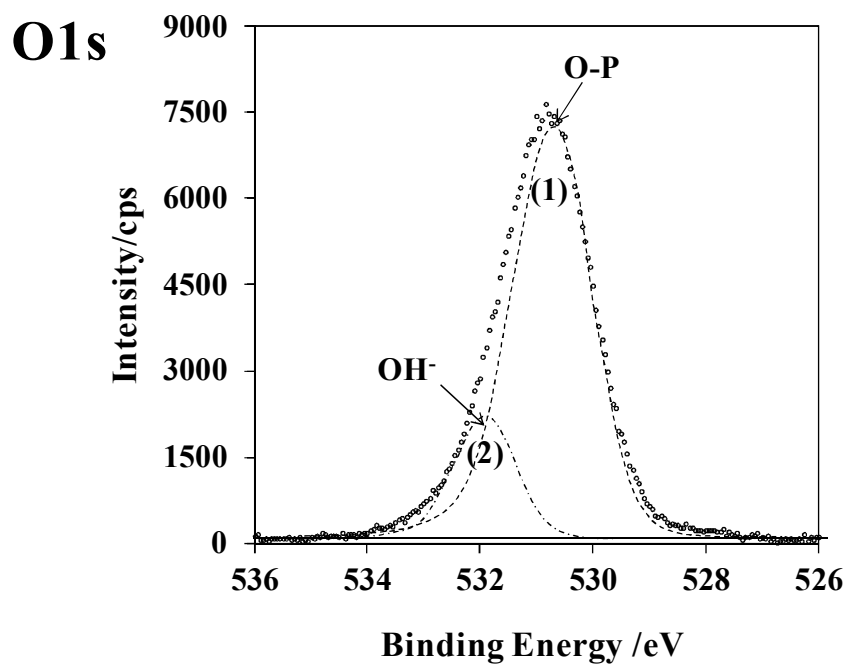


Fig. 5-4. Curve fitting for O1s XPS narrow spectrum of white crystal-like membrane formed on CAMP-oxynitrided titanium immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

Fig. 5-5 には、P 2p のナロースペクトルを示す。このスペクトルは、酸素原子に結合したリン（ $\text{P}^*\text{-O}$ ）(1) と水酸基に結合したリン（ $\text{P}^*\text{-OH}$ ）(2) に由来する P2p でカーブフィッティングすることができ（P2p ($\text{P}^*\text{-O}$), 132.72 eV ; P2p ($\text{P}^*\text{-OH}$), 133.99 eV), それらのピーク面積比（酸素原子比）は約 6 : 1 の割合であった。得られた結果は、Boyd らの HAp の分析結果とよく一致する^{4,5)}。

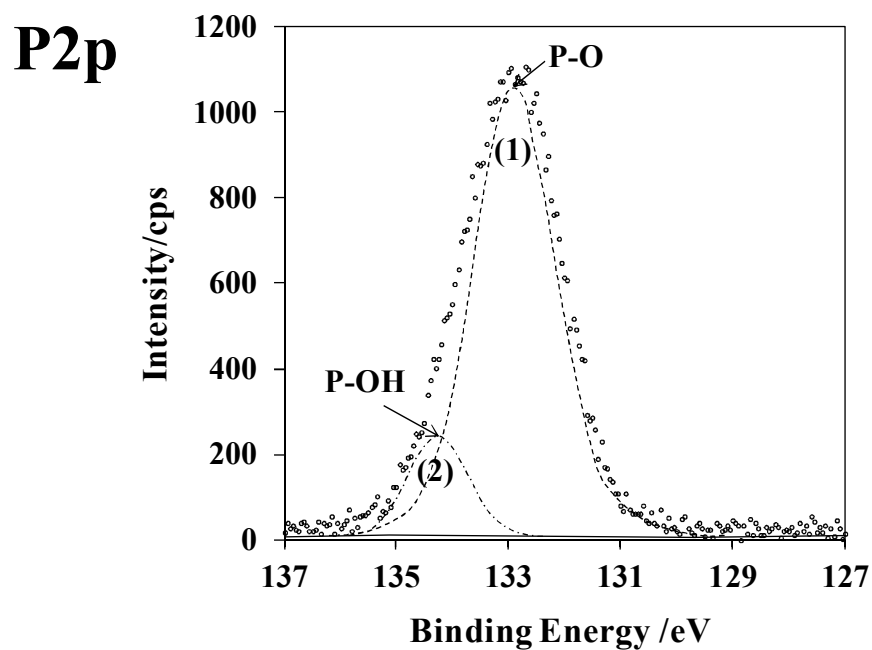


Fig. 5-5. Curve fitting for P2p XPS narrow spectrum of white crystal-like membrane formed on CAMP-oxynitrided titanium immersed in SBF at 36.5 °C for 120 h.

5.3 結言

第 5 章では、疑似体液 SBF から CAMP 酸窒化したチタン表面に生成したアパタイトと考えられる白色結晶性薄膜の XPS による解析について述べた。XPS による解析の結果、この物質は骨や歯など生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 青木秀希, “驚異の生体物質アパタイト”, 63–64 (1999).
- 2) H. Aoki, “Medical Applications of Hydroxyapatite”, *Ishiyaku EuroAmerica, Inc.*, (1994).
- 3) M. A. Baker, S. I. Assis, O. Z. Higa, I. Costa, “Nanocomposite hydroxyapatite formation on a Ti-13Nb-13Zr alloy exposed in a MEM cell culture medium and the effect of H₂O₂ addition”, *Acta Biomaterialia.*, **5**, 63–75 (2009).
- 4) A. Boyd, M. Akay, B. J. Meenan, “Influence of target surface degradation on the properties of rf magnetron-sputtered calcium phosphate coatings”, *Surf Interface Anal.*, **35**, 188–198 (2003).
- 5) S. Pushpakanth, B. Srinivasan, B. Sreedhar, T. P. Sastry, “An in situ approach to prepare nanorods of titania–hydroxyapatite (TiO₂–HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique”, *Mater. Chem. Phys.*, **107**, 492–498 (2008).

第 6 章 結論

本研究では, CAMP の熱的およびプラズマが起こす特徴を活かして, チタン, 鉄, アルミニウムなど金属表面を大気圧下で短時間に窒化することを目的として行った.

第 2 章では, カーボンフェルト (CF) をマイクロ波 (MW) の吸収媒体とし, 窒素気流下で CF 間に発生する高温の大気圧窒素マイクロ波放電プラズマ (N₂-CAMP) を用いることにより, 金属チタン (Ti) の表面を短時間で窒化処理することに成功した. 得られた Ti 試料の表面を XPS, XRD, AFM および SEM で解析した. XPS 測定の結果, N₂-CAMP 処理により Ti 表面に N 素原子が挿入され, また, XPS による化学結合状態の分析および XRD による結晶構造解析の結果, Ti 基板表面に TiN 層および窒素欠損型の TiN_{0.3} 層が形成されたことが明らかとなった. SEM による N₂-CAMP 処理した Ti の断面観察の結果から, N₂-CAMP を用いることで Ti 表面に数 μm から 10 μm 以上の程度の窒化層ができることをわかった. また, マイクロビッカース硬度の測定結果から, N₂-CAMP 処理で得られた窒化チタン層の硬度は 2000 Hv 前後であることが明らかとなった.

第 3 章では, CAMP を用いて金属アルミニウムおよび鉄の表面窒化について

も試みた．金属アルミニウムは酸素に対する反応性が窒素に対する反応性より高いため，雰囲気中でのわずかの酸素や水分子により表面が酸化される．その結果，窒化が進行しなくなる．しかし，プロセスガスに Ar ガスを入れることによって， $N_2+Ar/CAMP$ 処理を用いることでアルミニウムの表面窒化を可能にした． N_2-CAMP 処理系に Ar ガスを添加することによって， N_2 ガスが比較的低温で活性化され，表面窒化が促進されたと推察される．Ar の効果として、ペニング効果が考えられる．また，金属鉄に関しては， N_2-CAMP 処理により表層の窒化に成功した．金属鉄およびアルミニウムに関しては，実験がかなり足りないものであるが，CAMP を用いることでその表面窒化の可能性が十分あることをわかった．

第4章では，チタン表面に効果的な生体組織適合機能を付与するため CAMP 処理法を用いて，その表面に表面電荷を有する酸化チタン層を形成させることを目的に， N_2-CAMP および空気流を用いた Air-CAMP によるチタン表面の酸窒化処理についても試みた．チタン表面の酸窒化は，先ず Air-CAMP で表面を酸化処理し二酸化チタン層を形成させた後，ガス置換して N_2-CAMP で窒化処理する二段階処理プロセスを採用することにより，疑似体液（SBF）に対して活性な酸窒化表面を創製することに成功した．すなわち，SBF に浸漬した未処理のチタン表面および窒素下で窒化処理したチタン表面では変化はほとんど認められな

かったが、適正に酸窒化処理したチタン表面では、アパタイトと考えられる白色結晶性の膜が成長し全面を覆った。XPS による表面解析の結果から、CAMP により、酸窒化処理した表面では、表面からある深さまでの層は酸化チタン (TiO_2) の層であり、この層の下層に N 原子を含む層が分布し、表面が二層構造になっていることを明らかとなった。XRD の測定結果から、表面の酸化チタン層は TiO_2 のルチル型に、酸窒化処理したチタン表面で形成された白色結晶性の膜は、骨や歯など生体硬組織の主成分であるヒドロキシアパタイト (HAp) であることを明らかとなった。

第5章では、酸窒化処理したチタン表面で形成された白色結晶性の膜について XPS による解析を行った。XPS の結果から、この物質は骨や歯など生体硬組織の主成分であるヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ であることをさらに明らかにした。

謝 辞

本論文を作成するにあたり，埼玉工業大学大学院工学研究科の数多くの先生方はじめ職員の皆様の御指導・御鞭撻・御助言・御協力を賜りましたことを衷心より感謝し，厚く御礼申し上げます．

工学研究科応用化学専攻の博士前期課程から後期課程に亘り，長い間，公私ともども懇切な御指導・御鞭撻・御助言を頂き，常に暖かく，常に厳しく見守って頂きました矢嶋龍彦教授に心より深く感謝申し上げます．

本専攻元教授の手塚還先生には，御在職の折，親切な御助言、御鞭撻を頂きました。また，工学研究科電子工学専攻の巨東英教授には，親切な御指導と御助言および貴重な御意見を頂きました。ここに，厚く御礼申し上げます．

御多忙にも拘らず，本論文の審査に際し，御査読を頂き，励ましの御言葉を頂きました岩崎政和教授，石川正英教授，巨東英教授，木下基准教授に，あらためて厚く感謝申し上げます．

本研究の遂行にあたり，親切な御指導および御助言，多く貴重な経験や意見を頂きました本学先端科学研究所研究支援員の鷺野澄雄氏に厚く感謝申し上げます．また，懇切な御助言および御鞭撻を頂きました埼玉県産業技術総合センター戦略プロジェクト担当主任の栗原英紀博士に心から感謝申し上げます．

謝辞

本学教育研究協力部情報技術課の向井竜二氏には，機械加工や分析などで大変お世話になりました．あらためて厚く御礼申し上げます．

博士後期課程同期の稲本将史氏には様々な局面においていろいろと助けて頂きました．ここに深謝申し上げます．

また，良い雰囲気の研究環境を与えて頂きました博士後期課程後輩の鈴木明裕君，前期課程の程飛君，Nguyen Dang Hai 君、並びに学部生の皆様に感謝致します。

最後に，日本への留学の機会ならびに本研究を行う機会を与えて頂き，常に温かく見守って頂きました両親と妻に心より感謝致します。

本研究に関連した業績

<学術論文>

1. Jincheng Bai, Takuma Nagashima, and Tatsuhiko Yajima, “XPS Study of Apatite Formed from Simulated Body Fluid on a Titanium Substrate Surface Nitrided by an Atmospheric Pressure Nitrogen Microwave Plasma”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28** (3), 455-459 (2015).
2. Jincheng Bai, Takuma Nagashima, and Tatsuhiko Yajima, “Nitriding of a titanium surface by microwave plasma and formation of apatite in SBF”, *J. Bio-Integ.*, **5**, 73-78 (2015).

<学会発表>

- 1) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルトを媒体とする大気圧マイクロ波放電窒素プラズマを用いる金属表面の窒化”, 表面技術協会第 123 回講演大会講演要旨集: P-10, p.16-17 **(2011)**.
- 2) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルト間大気圧マイクロ波放電窒素プラズマによるチタン表面の窒化”, 表面技術協会第 125 回講演大会講演要旨集: P-50, p.73-74 **(2012)**.
- 3) B. Jincheng, S. Washino, M. Inamoto, H. kurihara, K. Sugiyama. T. Yajima, Proceedings of International Symposium on Environmental Economy and Technology: P-10, p.066 **(2012)**.
- 4) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルトを媒体とする大気圧マイクロ波放電プラズマによる金属チタンの表面窒化”, 表面技術協会第 129 回講演大会講演要旨集: P-20, p.27 **(2014)**.

- 5) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルトを媒体とする大気圧マイクロ波放電プラズマによる金属チタンの表面窒化”, 日本化学会第 94 春季年会予稿集: 1C7-41, **(2014)**.
- 6) 白金成, 矢嶋龍彦, “大気圧マイクロ波プラズマによる金属チタン表面の窒化とアパタイト形成”, バイオインテグレーション第 5 回学術大会: P-2, **(2015)**.
- 7) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルトを媒体とする大気圧マイクロ波プラズマによる金属アルミニウムの表面窒化”, 表面技術協会第 131 回講演大会講演要旨集: 4F - 21, p.306-307 **(2015)**.
- 8) 白金成, 矢嶋龍彦, “大気圧マイクロ波プラズマにより酸窒化されたチタン基板上で疑似体液から生成するアパタイトの X 線電子分光”, 第 32 回フォトポリマーコンファレンス, B2-05 **(2015)**.
- 9) 白金成, 矢嶋龍彦, “カーボンフェルト大気圧マイクロ波プラズマによるチタン表面の酸窒化処理と生体適合性”, 表面技術協会第 132 回講演大会講演要旨集: 9B-27, p.61-62 **(2015)**.