

平成21年5月12日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560718
 研究課題名（和文） イオンビームスパッタ蒸着法による金属薄膜のナノトポロジーと耐食性
 研究課題名（英文） Relationship between Nano-topology and Corrosion Resistance of Metallic Thin Films Prepared by Ion-Beam-Sputter Deposition Method
 研究代表者
 赤尾 昇（AKAO NOBORU）
 東北大学・大学院工学研究科・助手
 研究者番号：80222503

研究成果の概要：

バルク材料のマクロ的な表面粗さと耐食性の関係と同様に、薄膜材料であってもナノスケールオーダーで凹凸の小さいものは耐食性が良好であり、凹凸の大きいものは耐食性が低く、作製方法ばかりではなく薄膜の表面形態により耐食性が変化すると考えられる。本研究の目的は、薄膜材料の耐食性に影響を与える組成や組織以外の因子を検討するために、ナノメートルスケールで表面状態の異なる試料や組織の規定された試料をイオンビームスパッタ蒸着法もしくはイオンビームアシスト堆積法により作製し、薄膜材料の微視的な表面性状や薄膜組織と耐食性の関係について定量的かつ系統的に検討することとした。

本研究では、微視的に表面性状の異なる模擬試料を作製するために、デュアルイオンビームスパッタ蒸着装置を用いて、スパッタ蒸着させる被スパッタ粒子と、アシストイオンソースの物理的パラメータを変更することで各種の性状を有する試料を作製した。作製した試料について、薄膜の結晶構造・組織の評価、薄膜表面および表面皮膜下における原子および化学種の化学結合状態の解析を行い、不働態皮膜やその下の薄膜素地の原子および化学種の化学結合状態について検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：薄膜材料,表面形態,薄膜組織,スパッタ蒸着法,イオンビームアシスト堆積法,耐食性,不働態皮膜,ナノメートルスケール

1. 研究開始当初の背景

従来、金属・合金の耐食性は合金組成に強く依存し、表面に形成される不働態皮膜が変

化するとともに、結晶方位、結晶構造や組織といったミクロ的な性状にも影響を受けることが知られている。近年、マイクロマシン

に代表される微小システムの作製が検討され、人間が直接関与できないような過酷・劣悪環境でそれを使用することが考えられている。この場合、過酷な環境にも耐えられ、かつ微小システムを構築しうる高耐食性の薄膜材料の出現が望まれている。薄膜材料の耐食性は、従来のバルク材料の耐食性を検討する場合と同様に、組成や組織といったマクロ的な性質から評価することが多い。しかし、薄膜材料は厚さ方向の広がりには制限があるため、バルク材料とは異なる腐食形態を示すことが知られている。また、薄膜材料の場合、薄膜自体の成膜方法、真空槽の成膜前の到達真空度や成膜時の動作真空度やその雰囲気、基板への印加電圧や蒸着速度などの成膜条件により薄膜の耐食性が変化することが指摘されている。合金組成や化学量論組成の化学的条件ばかりでなく、薄膜の膜厚、薄膜組織や表面形態といった幾何的な変化に依存した耐食性の差を生ずることが判明してきた。しかし、この点に焦点を絞った研究はまだ行われていないのが現状である。

2. 研究の目的

バルク材料のマクロ的な表面粗さと耐食性の関係と同様に、薄膜材料であってもナノスケールオーダーで凹凸の小さいものは耐食性が良好であり、凹凸の大きいものは耐食性が低く、作製方法ばかりではなく薄膜の表面形態により耐食性が変化するということが確認された。しかし、環境と接する表面の性質や状態と耐食性に関する研究やこれらの結果の系統的な検討はまだ十分に行われてはいない。そこで、表面性状を模擬的に変化させた薄膜試料を作製し、耐食性と表面形態に関する検討を行う必要があると考えた。

本研究の目的は、薄膜材料の耐食性に影響を与える組成や組織以外の因子を検討するために、ナノメータスケールで表面状態の異なる試料や組織の規定された試料をイオンビームスパッタ蒸着法もしくはイオンビームアシスト堆積法により作製し、薄膜材料の微視的な表面性状や薄膜組織と耐食性の関係について定量的かつ系統的に検討することとする。

3. 研究の方法

(1) 表面性状の異なる模擬試料の作製

本研究では、現有のデュアルイオンビームスパッタ蒸着 (DIBS) 装置を用いて微視的に表面性状の異なる模擬試料の作製する。図1に DIBS 装置の概略と変更できるパラメータを示す。本装置は Kaufman 型イオンソースを2機有している。ターゲット材をスパッタ蒸着させるスパッタイオンソースでは、イオンの有する運動エネルギーやイオンの総数(フラックス量)を変えることが可能であり、基

板上に飛来する被スパッタ粒子の個数やエネルギーを変更できる。アシストイオンソースはチャンバー内部に設置されており、照射距離や照射角度などの幾何的配置が変更できる設計となっている。また、アシストイオンソースからの Ar^+ / Ar 粒子に対しては、エネルギー、フラックス量などの物理的パラメータを変更することも可能である。これにより、基板上に到達した被スパッタ粒子の基板上的での易動度が変わり結果的に表面形態が変更できると考えられる。試料には基本形の Fe 薄膜や Fe-Cr 合金薄膜とし、照射角度、運動エネルギー (加速電圧・ビーム電圧・ビーム電流)、フラックス量 (真空度もしくはガス供給量などアシスト条件を変え得られる試料の表面性状の評価し、表面性状の異なる模擬試料の作製を行う。

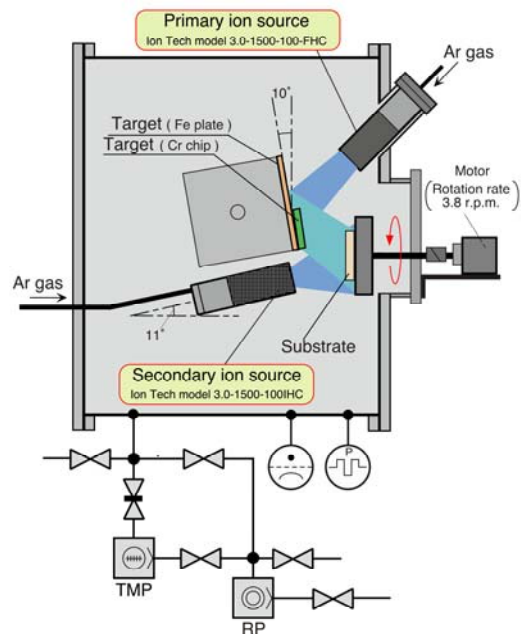


図1 DIBS 装置の概略。

(2) 薄膜の結晶構造解析・組織の観察

薄膜の結晶構造・組織の評価は透過電子顕微鏡により薄膜の結晶性や結晶粒径の観察を行う。これらの評価は薄膜の厚さ方向に透過した電子から情報を得るため、薄膜断面方向での情報は得られない。そこで、断面透過電子顕微鏡観察を行う。これにより、薄膜の結晶構造や組織の評価がより精密に行えると考えられる。

(3) 薄膜表面および表面皮膜下における原子および化学種の化学結合状態の解析

薄膜表面の原子および化学種の化学結合状態を材料科学総合学科所有の角度分解 X 線光電子分光装置 (AR-XPS) を用いて測定し、不動態皮膜やその下の薄膜素地の原子および化学種の化学結合状態について検討する。

(4) 薄膜の耐食性の評価

微視的な形態と微視的な腐食サイトの関係について検討する。通常の電気化学計測では、試料極 (WE), 参照極 (RE), 対極 (CE) の3電極法で測定されるが、局所的な電気化学挙動を測定する場合にプローブ電極法を用いる。

(5) ナノトポロジーの評価

巨視的な表面形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察する。この場合、薄膜表面の数 mm×数 mm 以下の部分の観察が可能である。しかし、SEM による観察では表面に存在する凹凸形態は評価できるものの、高さ方向の情報を持たないため定性的な観察となる。共焦点型レーザー顕微鏡は大気中で数 mm×数 mm 以下の表面に対して高さ方向の情報を持った測定が可能である。しかし、光学系の特性や顕微鏡自体の機械的性能の制約から nm オーダーの観察は難しい。本研究では、原子間力顕微鏡により nm 単位での薄膜の高さ方向のナノトポロジーを評価する。これら各機器で評価されたマクロおよびナノトポロジーを総合的に評価し、巨視的な表面性状と微視的な表面性状の相関関係を検討し、さらに薄膜の表面性状を表すパラメータの算出を試みる。

(6) 薄膜の耐食性の評価

巨視的な耐食性評価は分極曲線の測定や既存のデジタルカメラ搭載のその場観察が可能で浸漬腐食試験装置を用いて行い、腐食量、腐食の起点数 (ピット数密度) 評価等を行う。また、既存の共焦点型レーザー顕微鏡を用いて腐食損傷量の定量的測定を行う。

(7) 微視的な形態と腐食サイトの関係評価

微視的電気化学測定を行う。AFM 装置を用いて評価された微視的な形態と微視的電気化学測定結果から決定された腐食サイトとの関係についてより詳細に検討する。

(8) アシスト効果と耐食性の相関関係

アシスト効果と微視的な表面形態の相関関係を考察する。また、微視的な表面形態をパラメータとして巨視的な耐食性についての関係を検討する。

4. 研究成果

(1) IBSD-Fe-Cr および IBAD-Fe-Cr の AFM 観察結果

図2に、膜厚が約 100 nm の Fe-Cr 薄膜の AFM 観察像を示す。いずれの場合にもなだらかな起伏が観察された。また、IBSD-Fe-Cr, IBAD-Fe-Cr の最大高さ, Z_{\max} はそれぞれ 3.15 nm, 2.68 nm となった。他の試料でも同様の測定を行った結果、IBSD-Fe-Cr の場合は Cr 含有量で Z_{\max} , 自乗平均粗さ, R_{rms} ともにあまり変化しなかったが、IBAD-Fe-Cr の場合は Cr 含有量の増加とともに幾分増加する傾向が認められた。また、IBSD-Fe-Cr と IBAD-Fe-Cr を比べた場合、IBAD-Fe-Cr の Z_{\max} ,

R_{rms} の方が小さい値を示していることが分かった。

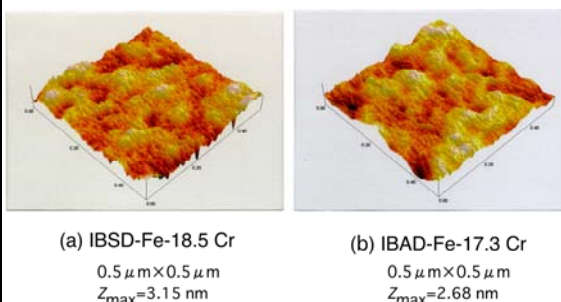


図2 IBSD-Fe-18.5Cr および IBAD-Fe-17.3Cr 試料の AFM 像。

(2) IBSD-Fe-18.5Cr および IBAD-Fe-17.3Cr の TEM 像および電子回折像

TEM 像の観測結果から両試料とも微結晶質であることが分かった。表1に TEM 像から求めた結晶粒径を示す。AFM の結果とは異なり、いずれの試料とも大きな差は認められなかった。

表1 TEM 像から求めた結晶粒径。

Deposition method	Composition / mass%Cr	Grain size / nm	σ_{n-1} / nm
IBSD	13.3	31.0	5.1
	18.5	32.3	4.5
	21.3	30.6	5.6
IBAD	13.1	32.1	5.9
	15.4	33.8	4.9
	17.3	34.1	4.4
	23.2	30.8	3.5

(3) Fe 薄膜の AFM 観察結果

図3に膜厚、70 nm の IBSD-Fe と膜厚、95 nm の IBAD-Fe の AFM 像観察を行った結果を示す。先の Fe-Cr 合金薄膜の場合と同様にどちらの像にもなだらかな起伏が観察された。また、IBSD-Fe, IBAD-Fe の Z_{\max} はそれぞれ 5.86 nm, 13.14 nm であった。他の試料でも同様の測定を行い、その結果を表2に示す。IBSD-Fe の場合、膜厚が大きい方が Z_{\max} が小さくなり、IBAD-Fe 薄膜の場合には、アシストイオンソースに供給する Ar ガス流量により Z_{\max} が変化していることが分かった。

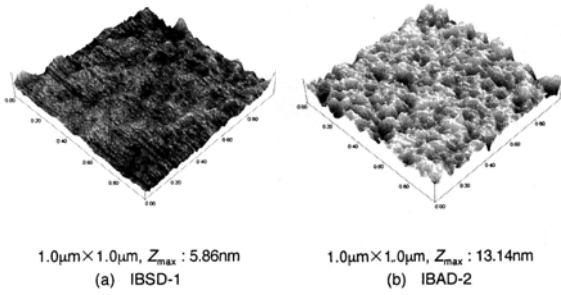


図3 膜厚, 70 nm の IBSD-Fe と膜厚, 95 nm の IBAD-Fe の AFM 像.

表2 IBSD-Fe, IBAD-Fe の Z_{max} の実験条件による変化.

Specimen	Z_{max} / nm	R_{rms} / nm	Ar flow rate / sccm	V_{Beam}/V_{Accel}
IBSD-1	5.86	0.47	-	-
IBSD-2	4.01	0.52	-	-
IBAD-1	9.75	1.35	3.0	100 / 600
IBAD-2	13.14	1.43	4.0	100 / 600
IBAD-3	11.84	1.58	5.0	100 / 600
IBAD-4	10.31	1.21	6.0	100 / 600
Glass slide	1.56	0.21	-	-

(4) Fe 薄膜の耐食性

IBSD-Fe および IBAD-Fe 薄膜を用いた 0.1M- Na_2SO_4 溶液中での腐食試験の際に測定された平均ピット半径の経時変化を検討した. その結果を図4に示す. ピット成長の開始時間から分類して, ほぼ3つのグループに分けられることが分かった. また, この Fe 薄膜の場合, IBSD/IBAD の作製方法の種類に依存せず, Z_{max} の大きいものほどピット半径の時間変化が大きく, 耐食性が悪いことが分かった.

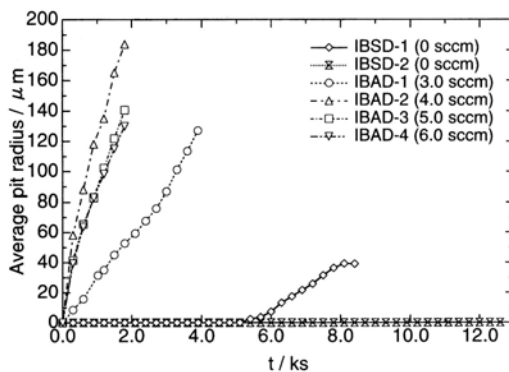


図4 IBSD-Fe および IBAD-Fe 薄膜を用いた 0.1M- Na_2SO_4 溶液中での腐食試験の際に測定された平均ピット半径の経時変化.

図5に IBSD-Fe および IBAD-Fe 薄膜を用いた 0.1M- Na_2SO_4 溶液中での腐食試験の際に測定されたピット個数の経時変化を示す. ピット

個数の時間変化は平均ピット半径の経時変化と同様の傾向を示した. このように, 試料のミクロ的な表面形態がマクロ的な特性である耐食性に対して影響を及ぼしていることが確認された.

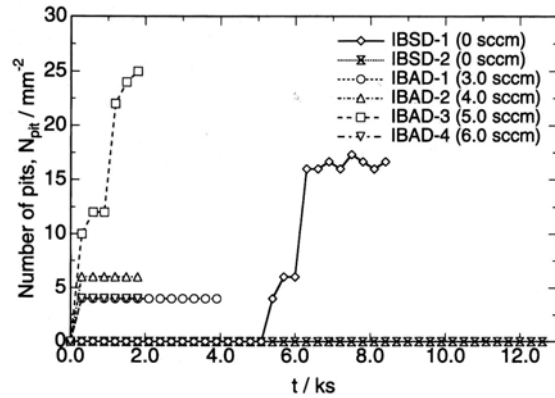


図5 IBSD-Fe および IBAD-Fe 薄膜を用いた 0.1M- Na_2SO_4 溶液中での腐食試験の際に測定されたピット個数の経時変化.

(5) 電気化学的挙動

比較試料の Fe-25Cr バルク合金と IBSD-Fe-21Cr 合金薄膜の 1M-HCl 中での自然浸漬電位の経時変化を測定した. バルク合金の場合は浸漬開始直後に活性態の電位領域に電位が低下するのに対し, IBSD-Fe-Cr の場合は不動態領域の電位を安定に維持することが分かった. 図6,7に, 1M-NaCl 溶液中での IBSD-Fe-Cr, IBAD-Fe-Cr, バルク Fe-Cr 合金のアノード分極曲線をそれぞれ示す. バルク合金では, Fe-25Cr でも Cl^- イオンによるピittingを生じているのに対し, IBSD-Fe-Cr では 18.5%以上で, また, IBAD-Fe-Cr では, 15.4%以上でピittingを生じないことが分かる.

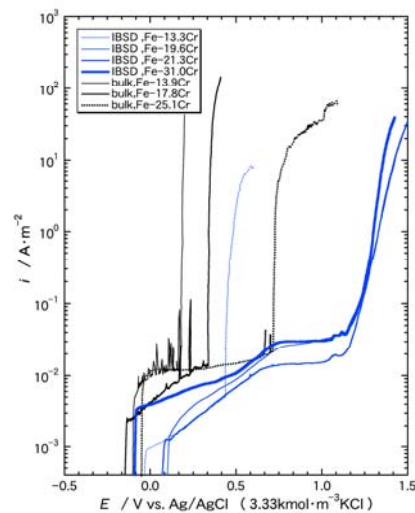


図6 1M-NaCl 溶液中での IBSD-Fe-Cr, バルク Fe-Cr 合金のアノード分極曲線

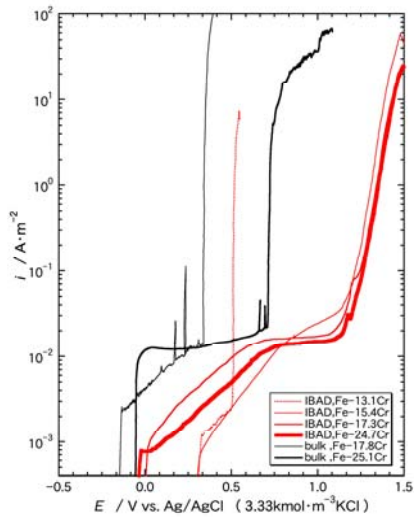


図7 1M-NaCl 溶液中での IBAD-Fe-Cr, バルク Fe-Cr 合金のアノード分極曲線

また、1M-H₂SO₄, HCl, NaCl の各溶液中での Fe-18Cr 近傍の IBSD-Fe-Cr, IBAD-Fe-Cr, バルク Fe-Cr 合金のアノード分極曲線を比較した場合、腐食電位は IBSD-Fe-Cr, IBAD-Fe-Cr ともにバルク Fe-Cr よりも貴であることが分かる。また、H₂SO₄ 中では、薄膜試料では活性態が認められなかった。HCl 中では、IBSD-Fe-Cr は全面溶解してしまうのに対し、IBAD-Fe-Cr は不動態化し、高い耐食性を有することが分かる。また、Cr 組成の効果ばかりでなく Z_{max} , R_{rms} が IBSD-Fe-18.5Cr よりも小さい IBAD-Fe-17.3Cr の方が高い耐食性を示していることが分かる。

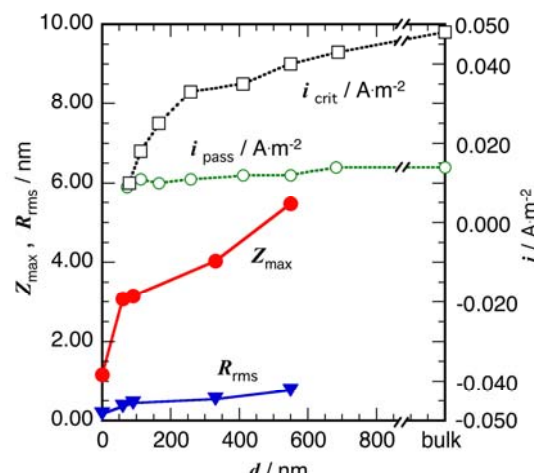


図8 IBSD-Fe-18Cr 合金薄膜の膜厚による Z_{max} , R_{rms} , i_{crit} および i_{pass} の変化

また pH3.0 に調整した 1M-Na₂SO₄ 溶液中でのアノード分極曲線から、臨界不動態化電流密度, i_{crit} および不動態化維持電流密度, i_{pass} を読みとり、試料膜厚に対する変化を求めた。その結果を図 8 に示す。図中には Z_{max} , R_{rms} の試料膜厚に対する変化も同時にプロット

した。表面形態を表す指標の一つである Z_{max} の変化傾向は、臨界不動態化電流密度, i_{crit} の変化傾向と対応していることが分かる。

(5) 研究の特色および独創的な点

従来から行われている薄膜の耐食性と組成や組織との関係を検討する手法ではなく、イオンビームスパッタ蒸着法もしくはイオンビームアシスト堆積法を用いてナノメートルスケールで表面状態の異なる薄膜を模擬的に作製し、その耐食性を検討することにより薄膜の微視的な表面形態が巨視的な耐食性に与える影響を考察した。また、本研究は気相析出金属薄膜の耐食性に関する先進的な研究として位置づけられる。

(6) 結果と意義

一般的には、同一組成の薄膜の場合、より平滑な表面形態を有する薄膜方が表面皮膜の健全性が大きいと耐食性が高いと考えられる。しかし、ナノメートルスケールでの平滑な表面を通常の方法で得ることは難しい。このため、成膜条件を変えることにより実現した。また、本研究では、材料に依存しない微視的な平滑表面を有する薄膜を得るための指針や意図的に荒れた表面を得るための指針が得られると考えられる。このことは、各種の薄膜を積層して作製される機能性薄膜材料の形成に対して有効な情報を与えるものと考えられる。

(7) 今後の展望

金属薄膜の微視的な領域の電気化学的性質とナノトポロジーの相関に関する検討を行うことによって、不動態皮膜や耐食性発現機構に関する知見が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

- 〔雑誌論文〕 (計 0 件)
- 〔学会発表〕 (計 0 件)
- 〔図書〕 (計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- 〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤尾 昇 (AKAO NOBORU)
 東北大学・大学院工学研究科・助手
 研究者番号：80222503

(2) 研究分担者

原 信義 (HARA NOBUYOSHI)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：40111257
 武藤 泉 (MUTO IZUMI)
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20400278

(3) 連携研究者