

No. 4 スパッタリング法を用いた高耐食 Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の開発

背景

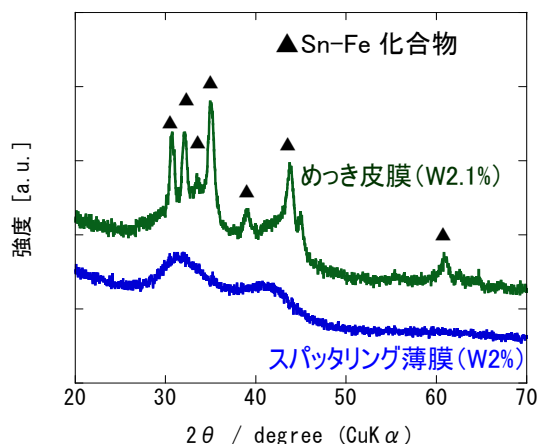
これまで表面処理には有害な物質が多く使用されてきました。しかし、最近の環境意識の高まりから、これら有害物質を使用しない、もしくは環境に負荷を与えない水準まで使用量を低減させる新たな表面処理技術が求められています。

本研究では無害で安価な鉄を利用し、環境に優しいスパッタリング法を用いた高耐食 Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の開発に取り組みました。

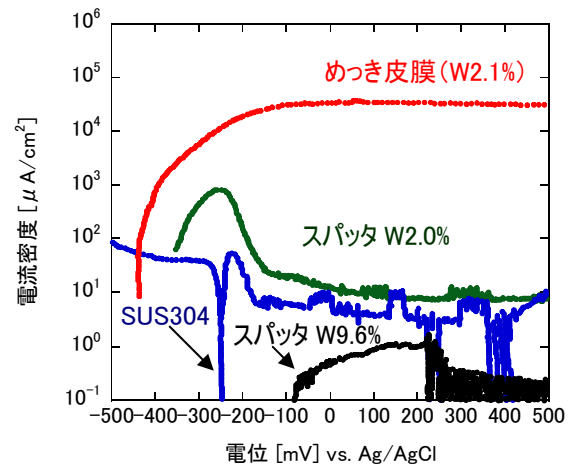
成果

Sn (4N)、Fe (3Nup) および W (4N) 粉末を W 含有量が 2~20wt. % になるように混合し、プレス成形してスパッタリングターゲットを作製しました。このターゲット作製方法により均一な合金薄膜を作製することができました。

スパッタリング法を用いることでめっき法と比較して膜中に W を高濃度 (22%) に含有させることができました。さらに膜構造が非晶質であることで耐食性は大きく改善されました。pH1 硫酸溶液中では W 濃度が 9.6% で SUS304 を超える耐食性、pH1 塩酸溶液中では SUS304 には見られない不動態化膜 (酸化タングステン) を形成して高耐食性薄膜となることがわかりました。



Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の結晶構造



pH1 硫酸溶液中における Sn-Fe-W3 元系合金薄膜の耐食性評価

研究者からのコメント

塩酸溶液中においても不動態皮膜を形成することから、塩化物が飛来するような海浜あるいは海岸地帯においても優れた耐食性を持つことが期待されます。

応用分野： 表面処理、耐食性薄膜

研究体制： H22 重点領域研究推進事業

担当部所： 材料技術部

担当者： 福住正文

特許取得・成果発表： 特願 2011-66091、日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会

キーワード： Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜、スパッタリング、高耐食性

これまで**表面処理**には**有害な物質**が多く使用されてきた

欧州では酸性雨の影響で廃棄された**自動車や家電製品**から有害物が溶出し、土壌や地下水を汚染することが取り上げられ、これによって生態系に影響し、ひいては人体に影響を与える懸念があり、6価クロム、鉛、カドミウム、水銀などの**使用量の低減**が検討されている。
→ WEEE, RoHS, ELV

このような**環境意識の高まり**から

これら有害物質を使用しない、もしくは**環境に負荷を与えない**水準まで使用量を低減させる**新たな表面処理技術**が求められている

当センターでは
めっき法による無害で安価な鉄を用いたSn-Fe合金皮膜の開発
Snめっき、亜鉛めっきと比べて**耐食性向上**
→ めっき時の**水素ガス発生**により皮膜の**内部応力が大きくなる**問題

改善策として
Ni-W、Fe-WIにおいて**W添加**により皮膜の**耐食性**や**機械的特性の向上**が報告

新規となる**Sn-Fe-W三元系合金皮膜**の作製を行った
→ **W含有量の増加**に伴って**耐食性は向上**し、**密着性も改善**された
しかしながら、めっき法では**皮膜にWを2%までしか含有**できなかった

目的

W含有量を増加させる方法として**スパッタリング法**
・ターゲットの組成を変えることで、成膜組成を容易に制御できる
・廃液がなく**環境に優しい**
高耐食性Sn-Fe-W三元系薄膜の開発

実験

1. 薄膜作製

●粉末ターゲット
Sn(4N)、Fe(3Nup)およびW(4N)粉末をW含有量が2~20wt.%になるように混合(表1)プレス成形してスパッタリングターゲットを作製

表1 ターゲット組成

No	Sn	Fe	W
1	60	38	2
2	60	35	5
3	60	30	10
4	50	30	20

DCスパッタリング法を用いて出力を変化させて、Si(100)基板およびFe基板(粗過エッチングおよびパフ研磨仕上げ)上に作製

●3元同時スパッタ
Sn(4N)、Fe(4N)およびW(3N8)ターゲットを用いて3元同時スパッタ

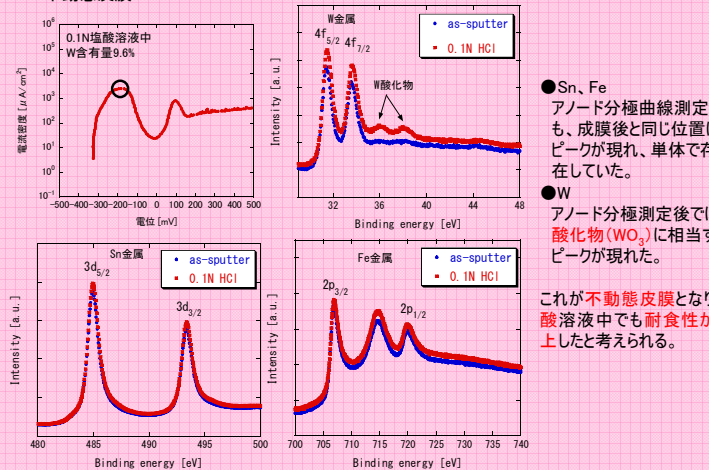
2. 薄膜構造評価

- 組成、膜厚
波長分散型蛍光X線分析装置
- 結晶構造
薄膜X線回折装置
斜入射(入射角1.0°、進入深さ約90nm)測定
- 表面状態分析
X線光電子分光分析装置

3. 耐食性評価

●アノード分極曲線測定
溶媒:0.1N (pH1) 硫酸溶液 (全面腐食)
0.1N (pH1) 塩酸溶液 (局部腐食)
温度:30°C

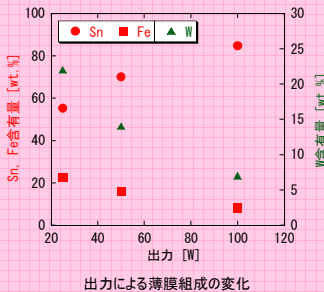
3-3. 不動態皮膜



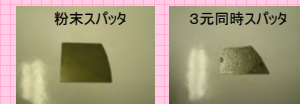
- スパッタリング法を用いることでめっき法と比較して膜中に**Wを高濃度(22%)**に含有させることができる
- Sn, Fe, W粉末を成形したものを**ターゲット**とする(三元同時スパッタでは膜がぼろぼろになる)
- 耐食性について(アノード分極測定)
 - ・0.1N硫酸溶液中ではW濃度が9.6%で**SUS304を超える耐食性**、0.1N塩酸溶液中ではSUS304には見られない**不動態膜を形成**
 - ・Fe基板でも膜厚を増やせば耐食性は改善される
 - ・基板表面の粗さを改善すると耐食性も改善される
- 膜構造が**非晶質**であることで耐食性が良い(めっき膜では一部結晶化している)
- 不動態化膜は**酸化タングステン**

結果と考察

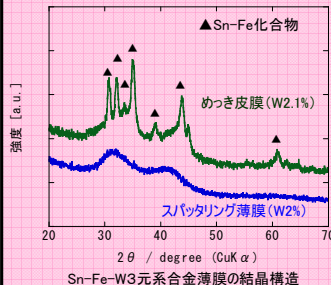
1. 高濃度W含有薄膜の作製



- スパッタ出力が大きくなると膜中のSn含有量は増加
→Snが他の2元素と比較して融点が高いため非常に低くスパッタレートが大きくなったためと考えられる。
- 3元同時スパッタによる成膜では基板からの剥離が生じた。
→Sn-Wが熱力学的に安定に合金を作らないためと考えられる。



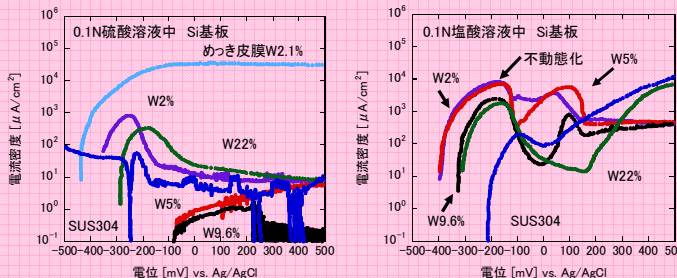
2. 薄膜構造



- スパッタリング薄膜
32度、42度付近にブロードなピークが確認され、**非晶質な構造**を有する薄膜であることがわかった。
- めっき皮膜
Sn-Fe化合物に相当する回折ピークが確認され、**結晶相を含む皮膜**であることがわかった。

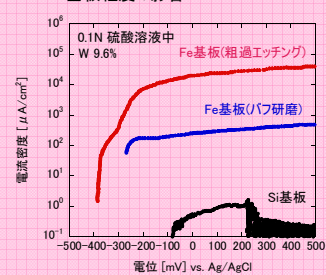
3. 耐食性

3-1. アノード分極曲線



- 0.1N硫酸溶液中
スパッタリング法で作製した薄膜の方が飛躍的に耐食性が改善されるということがわかった。特に、W含有量が9.6wt.%では**SUS304を超える耐食性**を示した。
- 0.1N塩酸溶液中
SUS304には見られない不動態皮膜を形成し、高耐食性を示した。
- Fe基板
Si基板上への成膜と比較して大きく劣化した。

3-2. 基板粗度の影響



- 基板による耐食性の違い
Si基板上への成膜と比較して、Fe基板上への成膜では無数の凹凸が観察された。基板の表面形状も薄膜の耐食性に影響を与えることがわかった。
- 表面粗さ
表面粗さを改善させると、**耐食性も大きく改善**された。

