

7 高耐食 Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の耐食性と表面構造に関する研究

福住正文, 石原嗣生, 柏井茂雄

1 目的

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。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る。これまでにめっき法による無害で安価な鉄を利用した Sn-Fe 系合金皮膜の開発を行ってきた。特に Sn-Fe-W 3 元系皮膜は W 添加量の増加に伴い、Sn-Fe めっき皮膜と比較して耐食性や密着性の改善が確認された。しかしながら、めっき法では皮膜中の W 濃度を 2%以上増加させることが困難であり、W 含有量を増加させて耐食性を改善することができない。そこで膜中の W 含有量を増加させて耐食性の改善を行うために、めっき法に比べて廃液が無く環境に優しいスパッタリング法を用いて Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜を作製し、薄膜の耐食性と表面構造について検討した。

2 実験方法

2.1 薄膜作製方法

Sn(4N)、Fe(3N)および W(4N)粉末を W 含有量が 2~20wt.%になるように混合し(表 1)、プレス成形してスパッタリングターゲットを作製した。DC スパッタリング法を用いて出力を変化させて、3 元系合金薄膜を Si(100)基板および Fe 基板(粗過エッチングおよびバフ研磨仕上げ)上に作製した。また、Sn(4N)、Fe(4N)および W(3N)ターゲットの 3 元同時スパッタによる成膜も行なった。

表 1 ターゲット組成

No	Sn [wt.%]	Fe [wt.%]	W [wt.%]
1	60	38	2
2	60	35	5
3	60	30	10
4	50	30	20

2.2 薄膜構造評価

薄膜の組成、膜厚にはそれぞれ波長分散型蛍光 X 線分析装置、触針式表面形状測定器を用いて調べた。また、薄膜の結晶構造は基板からの回折の影響を除くために、斜入射(入射角 1.0°、進入深さ約 90nm)による薄膜 X 線回折装置を用いて調べた。さらに、耐食性に影響を及ぼす極表面の化学状態を分析するために X 線光電子分光測定装置を用いて調べた。

2.3 耐食性評価

耐食性評価としてポテンシオスタットによりアノード

分極曲線を測定した。測定溶液には全面腐食が生じる 0.1N(pH1)硫酸と局部腐食が生じる 0.1N(pH1)塩酸を用い、溶液の温度を 30°Cに保持して測定した。

3 結果と考察

3.1 高濃度 W 含有薄膜の作製

スパッタ出力を 25W から 100W に変化させて成膜を行った結果、出力が大きくなると膜中の Sn 含有量は増加し、出力 100W では 75wt.% (Fe:17wt.%, W:8wt.%)となった(表 1 のターゲット No.3)。これは、Sn が他の 2 元素と比較して融点が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。そのためターゲットと薄膜との組成のずれを防ぐためにスパッタ出力を抑える必要があり、出力 25W では、ターゲット組成からのずれは少なくなった。一方、出力を 25W より小さくした場合、Fe および W のスパッタレートが Sn よりも小さくなり膜中の Sn 含有量が高くなった。一方、3 元 (Sn、Fe および W) 同時スパッタによる成膜を行なったところ、基板からの剥離が起こり均一な薄膜を作製することができなかった。これは 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。このようにスパッタリング条件、ターゲット作製方法を調整することで W を高濃度 (22wt.%) に含有させることができた。

3.2 薄膜構造

図 1 にスパッタリング法およびめっき法で作製した Sn-Fe-W 3 元系薄膜の X 線回折測定結果を示す。スパッタリング薄膜では 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。一方、めっき皮膜では、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。

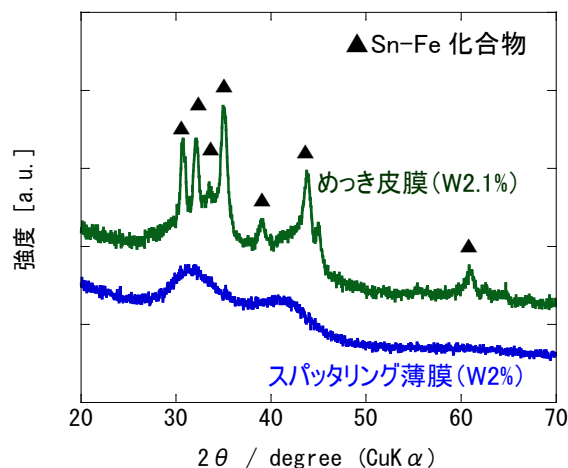


図 1 Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の結晶構造

3.3 耐食性

3.3.1 アノード分極曲線

図 2(a)は、硫酸溶液中での耐食性を調べたもので Sn-Fe-W 3 元系めっき皮膜と Sn-Fe-W 3 元系スパッタリング薄膜 (Si 基板) のアノード分極曲線である。参照として SUS304 のアノード分極曲線を示す。めっき膜では走査電位を大きくしていくと腐食はどんどん進行していくが、スパッタリング薄膜では走査電位 -200mV 付近で不動態皮膜が形成され腐食はほとんど進行せず、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。一方、W 含有量が 22wt.% まで増加すると、耐食性は劣化するが要因についてはわかっていない。図 2(b)に塩酸溶液中でのアノード分極曲線を示す。低電圧域では SUS304 よりも耐食性は劣るが、-200mV 付近では 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。また、成膜後に 200°C で熱処理を行い結晶化させて、アノード分極曲線測定を行なったところ、耐食性は大きくは改善されなかった。

スパッタリング法で作製した Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜が非晶質構造であることから、飛躍的に耐食性が改善され

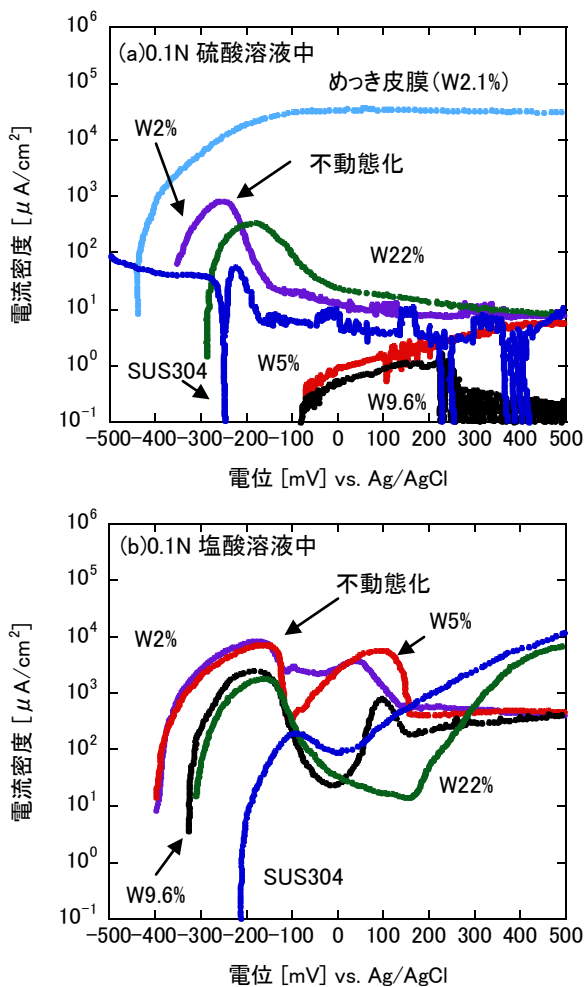


図2 Sn-Fe-W 3 元系合金薄膜の耐食性評価
(a)0.1N 硫酸溶液中 (b)0.1N 塩酸溶液中

た要因の一つと考えられる。したがって、耐食性の改善には非晶質構造を有することが必要となる。

3.3.2 基板の影響

Fe 基板 (粗過エッチング) 上へ成膜を行い、同様にアノード分極曲線測定を行なったところ、耐食性は Si 基板上への成膜と比較して大きく劣化した。X 線回折測定で薄膜の結晶構造を確認した結果、基板の違いによる大きな差はなく、共に非晶質構造であった。そこで表面の形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、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、表面の平均粗さ Ra は Si 基板で約 0.5nm、Fe 基板で約 75nm となり、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。そこで、Fe 基板を Al₂O₃ バフ研磨し (Ra=32nm)、アノード分極曲線測定を行なった結果、耐食性は粗過エッチング後の Fe 基板上への成膜と比較して大きく改善された。

3.3.3 不動態皮膜

形成した不動態皮膜の構造を調べるために、薄膜中の W 含有量が 9.6wt.% の試料について、成膜後と塩酸溶液中でのアノード分極曲線測定で不動態化が起きる走査電位 -200mV で測定を停止した後の薄膜の表面化学状態を X 線光電子分光測定により分析した。成膜後では、Sn、Fe、W それぞれが金属の Sn、Fe、W ピーク位置と一致し、化合物ではなく単体で存在していることがわかった。アノード分極曲線測定後では、Sn、Fe は成膜後と同じ位置にピークが現れ、同様に単体で存在していた。一方、図 3 から、アノード分極曲線測定後では W 酸化物 (WO₃) に相当するピークが現れた。これが不動態皮膜となり塩酸溶液中でも耐食性が向上したと考えられる。

以上から、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、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た。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 (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った。

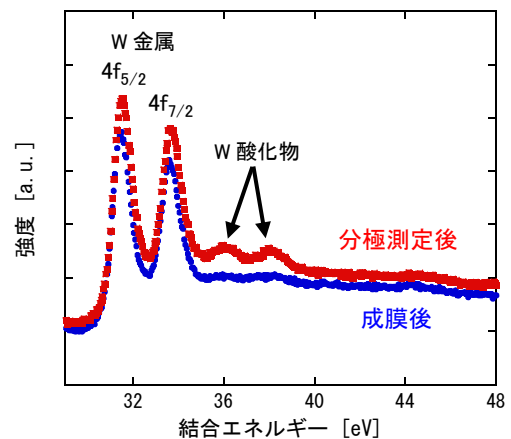


図3 アノード分極前後の W の化学状態変化

(文責 福住正文) (校閲 柏井茂雄)