

# アモルファス合金の応用に関する研究 —高耐熱・高耐食アモルファス薄膜の作成—

鴨志田 武\* 斎藤 和哉\*  
高萩 泰\* 田村 寿春\*\*

## 1. 緒 言

昨年度において液体急冷装置を用いて薄帯を作成しアモルファス合金の高耐熱化及びはんだに対する高耐食化について検討した。<sup>1)</sup> その結果、NiSiB系、FeSiB系共に高融点金属を添加することにより結晶化温度が上昇し高耐熱化が図れることが判明した。

一方、アモルファス合金の応用を考えた場合、アモルファスの得られる形状に制約があることから薄膜化して製品などに適用する方法が考えられる。そこで今年度は冷却速度が十分に得られアモルファスの作成しやすいスパッタリング法による高耐熱・高耐食アモルファス薄膜の作成条件について検討した。

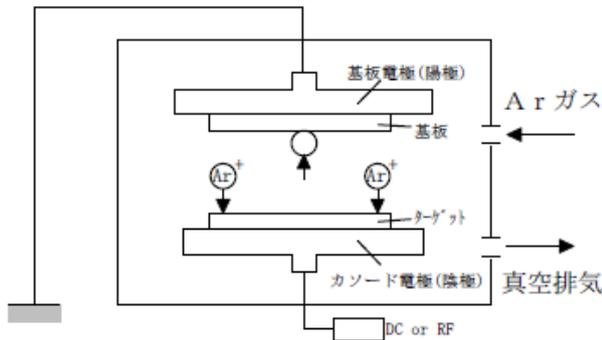
## 2. 実験方法

### 2.1 スパッタリングによる薄膜の作成

実験は今までの薄帯での経過よりNiSiB系、FeSiB系アモルファス合金に高融点金属を添加し薄膜化を試みた。スパッタリングの原理図を図1に示す。

装置は日本真空技術(株)の高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットには4インチのNi、Feを用いその上に目的の組成になるように10×10×1mmの各成分のチップを載せたものを使用した。各チップの枚数は各元素のスパッタ率と面積から目標組成になるように算出し各元素の組成制御性について検討した。また、強力磁石を用いた強磁性体の高速スパッタ特性についても検討した。

基板は26×26×1mmの銅板及びシリコンウェハを用いた。スパッタ条件はArガス圧0.5Pa、RF出力400Wで基板間距離60mm、スパッタ時間1~7hrで行った。



### 2.2 薄膜の評価

作成した薄膜は非接触三次元表面粗さ計により膜厚を測定しX線回折によりアモルファス化の確認を行った。耐熱性の評価は示差走査熱量計(DSC)により結晶化温度を測定して評価した。

薄膜組成は液体急冷法で作成した薄帯を標準試料としてEPMAで定量分析を行った。

薄膜の硬さをマイクロピッカース試験機で測定し薄膜断

面組織をSEMで観察した。

また、はんだ浸漬法によるはんだぬれ性および耐久性や加熱・冷却によるサーマルストレスによる膜の密着性についても評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 薄膜の膜厚と蒸着速度

作成したスパッタ膜は非接触三次元表面粗さ計による膜厚測定例を図2に示す。蒸着速度はNiDiB系、FeSiB系とも8~10nm/min.であった。7hrのスパッタで3.2~3.7μmの膜厚が得られた。今回の実験で蒸着速度が遅かったがこれはNi及びFeが強磁性体のためマグネトロンの効果が現れなかったためである。

さらに強力磁石を用いた場合には蒸着速度は、18~37nm/min.と大きくなったが蒸着速度のばらつきが見られた。

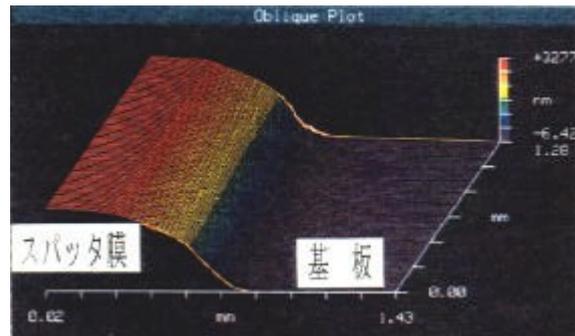
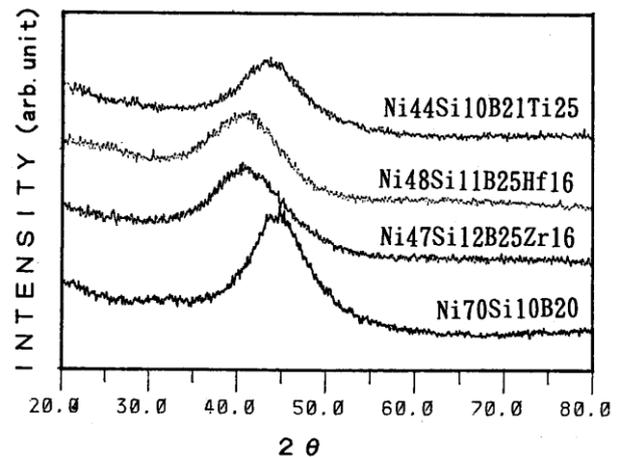


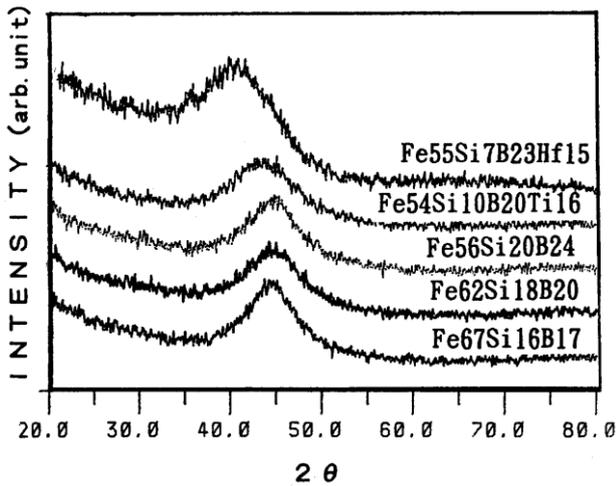
図2 薄膜の膜厚 (NiSiB)

### 3.2 薄膜の結晶性と組成制御性

作成した薄膜は薄膜X線回折装置によりアモルファス化の確認を行った。その結果を図3a、bに示す。作成した膜はNiSiB系及びFeSiB系共にブロードなピークでありアモルファス単相であることが判明した。しかし、FeSiB系ではSi、Bの量が臨界組成である10at%以下ではFeのピークが見られアモルファス単相が得られないものもあった。



a) NiSiB系



b) FeSiB系  
図3 薄膜X線回折図形

EPMAによる定量分析の結果を表2に示す。定量分析の結果、NiSiB系の基本組成のものでは、ほぼ目標組成に近い組成がえられたが高融点金属を添加したものについては目標組成よりも多くなった。

表2 定量分析結果 (a t %)

NiSiB系	
目標組成 (a t %)	薄膜組成 (a t %)
Ni75Si8B17	Ni70Si10B20
Ni65Si8B17Zr10	Ni47Si12B25Zr16
Ni65Si8B17Hf10	Ni48Si11B25Hf16
Ni65Si8B17Ti10	Ni44Si10B21Ti25
FeSiB系	
目標組成 (a t %)	薄膜組成 (a t %)
Fe75Si10B15	Fe67Si16B17
Fe65Si10B15Hf10	Fe55Si7B23Hf15
Fe65Si10B15Ti10	Fe54Si10B20Ti16

図4 にターゲット面積に対するBの面積率とBのat%の関係を示す。

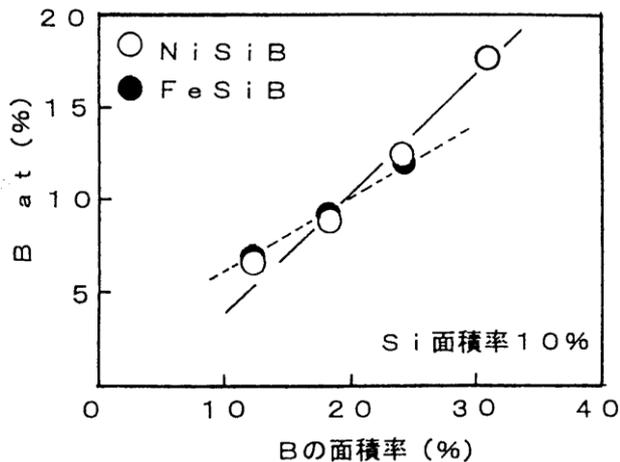


図4 B面積率と組成の関係

この図からBの面積率から組成を制御できることが判明した。しかし、高速スパッタにおいては目標組成に対し大きなばらつきが生じ、面積率による組成制御が困難であることが判明した。これはマグネトロンの効果によりターゲット面にスパッタ領域の不均一が生じ添加元素のチップの配置場所によりスパッタ率が変化したためと思われる。また、選択的にスパッタされる領域では添加元素チップの冷却が不十分なため加熱され一部溶解したことも組成にずれが生じる原因と考えられる。これらのことから高速スパッタにおいてはあらかじめ目標組成に近い組成での合金ターゲットを使用することが必要と思われる。

### 3.3 薄膜の組織と硬さ

スパッタ膜断面のSEM像を図5 に硬さ試験の結果を図6 に示す。スパッタ膜の断面はアモルファス特有の非常に均一でなめらかな面である。膜の硬さは800~1000HVと硬くNiSiBにZr、Hf、Tiを添加した方が硬さは高くなる傾向にある。

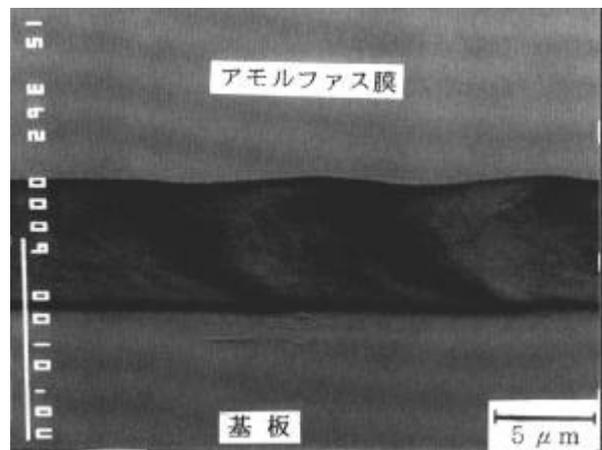
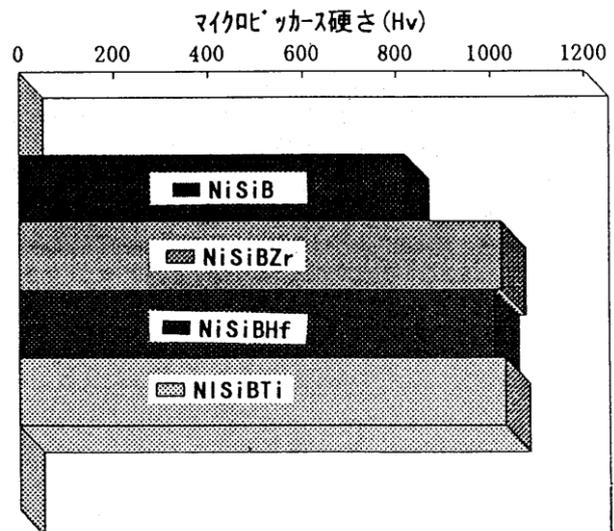


図5 スパッタ膜の断面像



### 3.4 薄膜の耐熱性

作成したスパッタリング薄膜の結晶化温度の例を図7に示す。薄膜の場合、薄帯に比較してサンプル量が多くとれないために結晶化ピークは小さくなったが明瞭な結晶化に伴う発熱ピークがみられた。結晶化温度はNi47Si12B25Zr16で664.5°C、Ni48Si11B25Hf16で650.4°Cと高い結晶化温度が得られ高い耐熱性を示した。結晶化温度は薄帯に比較して約30°Cほど高くなっている。これは薄帯よりもB、Zr、Hfの量が多かったためと思われる。結晶化温度はこれらの元素の量により制御することができる。

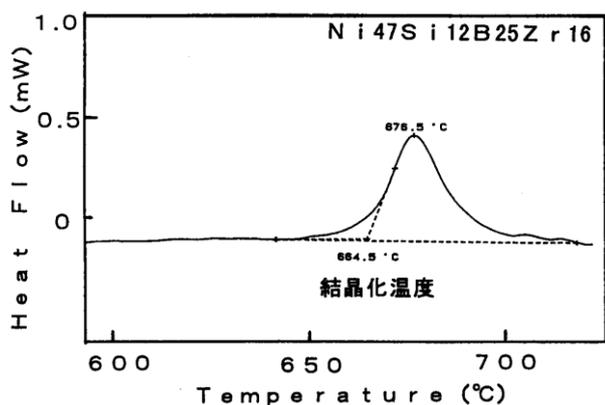


図7 スパッタリング薄膜の結晶化温度

### 3.5 薄膜のはんだぬれ性と密着性

スパッタリング薄膜のはんだぬれ性をはんだ浸漬試験によりFeめっきと比較して評価した。250°Cはんだ浸漬3時間後のFeめっきおよびNiSiB薄膜の状態を図8、9に示す。NiSiBやFeSiB薄膜は、はんだにぬれるがB量が多い場合やZr、Hf、Tiを添加したものは、はんだぬれ性が悪化した。はんだぬれ性はZrなどの添加量が多くなるほどぬれ性が悪くなることから、このぬれ性の悪化はZrなどの添加元素が10at%以上となり目標よりも多くなったためと思われる。

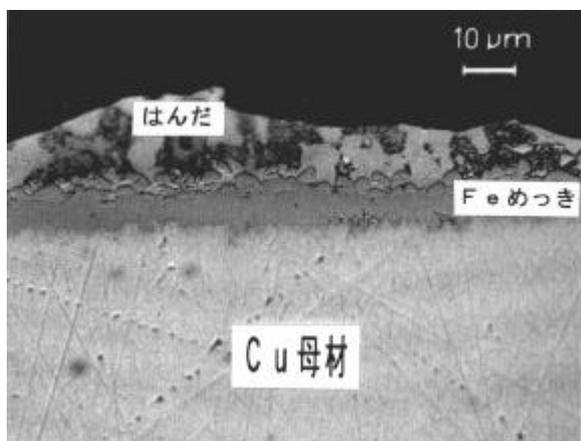


図8 はんだ浸漬後の状態 (Feめっき)

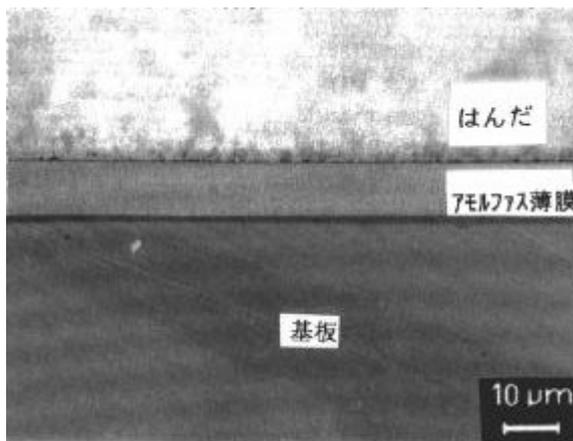


図9 はんだ浸漬後の状態 (NiSiB)

図8に示すようにはんだぬれ性の優れているFeの場合にはんだは結晶粒界から侵入し結晶粒界から脱落する形で合金化し浸食が進行してゆく。しかし、アモルファスの場合には結晶粒界がないために、はんだの侵入を防止できることから耐久性を向上することができると思われる。

今回の浸透試験から、はんだぬれ性と耐久性は相反するものであることがわかった。つまり、はんだぬれ性が良いことは、はんだとの相互拡散が起りやすく合金相を形成しやすく耐久性は悪くなる傾向があることが判明した。

薄膜の密着性は300°C程度の加熱・冷却の繰り返しにより剥離するものがみられた。サーマルストレスが大きな場合には薄膜と母材の熱膨張率の整合などの密着性の向上策の検討が必要である。

## 4. 結 言

スパッタリング法による高耐熱・高耐食アモルファス薄膜の形成条件について検討した結果Ni基、Fe基アモルファス合金ともアモルファス化が可能であり以下のことが判明した。

- 1) スパッタリング法により各元素の組成を制御したアモルファス薄膜の作成が可能である。
- 2) 元素比率による高速スパッタでは組成制御が困難であり合金ターゲットを用いる必要がある。
- 3) 高融点金属の添加により耐熱性の向上ができる。
- 4) はんだぬれ性とはんだ耐久性は相反する。
- 5) アモルファス化する事ではんだ耐久性は向上する。

本研究を進めるにあたりスパッタリング装置をお借りいたしました(財)神奈川高度技術支援財団高度計測センター計測第一部石崎康雄部長、栃木勲氏また、アモルファス薄膜作成や評価に関して助言をいただいた東北大学金属材料研究所の井上明久教授ならびに木村久道助手にあらためて深謝いたします。

### 参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告23号、11~14