

高耐食性ナノ結晶合金のコンビナトリアル合成

山崎 貴大*

1. はじめに

高い飽和磁束密度 (B_s) や低い磁気損失を兼ね備えたナノ結晶軟磁性材料は、モータやトランス、電源などのエネルギー関連産業機器への応用に加え、近年では GHz オーダーの高周波帯域での利用拡大が期待されている⁽¹⁾⁽²⁾。特に、Fe系ナノ結晶 FeSiBPCu (NANOMET[®]) 合金⁽³⁾ は、FeSiBNbCu (FINEMET[®]) 合金⁽⁴⁾ や他の合金系⁽⁵⁾⁽⁶⁾ よりも高い B_s を示すことがメリットとして挙げられる。さらに近年では、NANOMET をベースとした FeCoSiBPCu, FeNiSiBPCu, FeSiBPCu などの様々な多元系 NANOMET 系合金が開発され、ナノ結晶材料としての要求特性である磁気機能やアモルファス形成能、熱安定性の向上などが報告されている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。

ナノ結晶軟磁性材料に関する基礎研究では、その取扱いの容易さから主にリボン材が使用されるが、高周波用デバイスへの応用はその低渦電流損の性質から磁性粉体が利用される。NANOMET[®] 粉体は、水アトマイズ法を用いて製造され、様々な形状への適用可能なネットシェイプ成形や、高周波で動作する通信機器用の磁心材料へ適用されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。水アトマイズ法は熔融金属に高圧水を噴射し、霧化急速冷却により微細な金属粉体を製造する手法である。しかし、熔融金属が水と接触する際に生じる酸化や腐食が原因で、アモルファス合金粉体におけるアモルファス形成能や磁気性能が劣化してしまうという問題を有する。これらを防ぐためには、防錆効果を有する元素添加や構成元素の再調整による原料自体の耐食性の向上が必要となる。

組成改良による耐食性向上に関する先行研究として、金属

バルクガラスへの元素添加に関する研究がいくつか報告されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。例えば、Ni 添加はガラス自体の耐食性を大きく向上させるものの、 B_s も大幅に減少してしまう。さらには、Ni 元素の存在により、面心立方 (fcc)-Fe 相が析出しやすくなることに加え、炭素の存在下で Ni 含有量が 4-5 at% 以上になるとアモルファス形成能が急激に低下することが報告される⁽¹⁶⁾。一方で、一般に合金の耐食性向上に寄与するとされる Cr, Nb, Mo, Si などの防錆元素のアモルファス金属への添加効果については、今回想定している高温高湿下での腐食挙動については十分に明らかになっていない。また、これらの元素は非磁性であるため、添加に伴い B_s が低下してしまうという懸念点も残る。このように、磁気性能と耐食性はトレードオフの関係を有することから、添加元素の選定と濃度の最適設計が重要な課題であることがわかる。しかし、膨大な数の元素候補の中から、耐食性向上を実現する適切な元素と適切な添加量を決定するには、従来の逐次手法では限界がある。また、これらの元素の共添加による防錆効果のメカニズムについてもあまり報告されていない。

本稿では、ナノ結晶合金の前駆体であるアモルファス合金の耐食性向上に向けた最近の取り組みを紹介し、コンビナトリアル合成と高温高湿試験を組み合わせたナノ結晶合金探索に関する課題と研究成果について述べる。本稿で紹介する研究は、筆者の前籍におけるナノ結晶合金を開発する企業との共同研究により得られた研究成果⁽¹⁹⁾の一部であり、筆者のこれまでの軟磁性材料研究に関連して、まてりあに寄稿する機会を頂戴した。この場をお借りして関係の先生方に心より御礼申し上げます。

* 東京理科大学研究推進機構総合研究院；嘱託助教(〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1) Combinatorial Evaluation of Nanocrystalline FeSiBPCuC Soft Magnetic Alloys with Enhanced Corrosion Resistance; Takahiro Yamazaki (Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, Tokyo)
Keywords: nanocrystalline soft magnetic alloys, corrosion resistance, combinatorial sputtering, thin film, high-temperature/high-humidity test
2023年4月28日[doi:10.2320/materia.62.600]

2. コンビナトリアルスパッタ成膜

(1) コンビナトリアル成膜プロセス

アモルファス合金薄膜に添加する防錆元素を高効率にスクリーニングするコンビナトリアル成膜プロセスを提案し、高温高湿環境下での高耐食性を持つ FeSiBPCCu アモルファス薄膜の組成最適化に向けた実験手法を検討する。コンビナトリアルスパッタ成膜とは、マグネトロンスパッタリング法を利用し、単一の基板に組成が連続的に変化したサンプル群（組成傾斜膜）を一括成膜する手法である。筆者らの研究グループは、金属ガラスや磁歪材料などの機能性材料の開発やハイスループット評価のため、組成傾斜膜のコンビナトリアル合成を実施してきた⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。本稿で紹介する研究では、FeSiBPCCu 合金に 0-10 at% 程度の Ni 元素および微量の Nb, Mo, Si 元素を共添加した組成傾斜膜を製膜し、その耐食性への影響を高温高湿試験により評価した。

FeSiBPCCu 組成傾斜膜は、図 1 に示すような RF マグネトロンスパッタリングシステム (SP-3500; Sanvac Co.Ltd.) を用いて作製した。Ar ガス圧 1.0 Pa, ベース圧力 ($< 5.0 \times 10^{-4}$ Pa) の条件下で、3 つのターゲット ; FeSiBPCCu, Ni, Nb/Mo/Si の同時スパッタリングを実施した。この際、基板温度は室温で、マスクで覆われたカソードに対して基板を貼り付けたステージが回転することにより、ステージ半径方向に組成傾斜を有する薄膜が作製された。

ターゲットに用いた FeSiBPCCu 合金および成膜した FeSiBPCCu アモルファス薄膜の組成は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS), 炭素/硫黄 (CS) 分析器, 酸素/窒素 (NO) 分析器により、ほぼ同一組成であることを確認した (表 1)。FeSiBPCCu 系組成傾斜膜は、 $50 \times 50 \text{ mm}^2$ のアルミナ基板上に成膜した。その後、組成傾斜方向に 10 mm 幅で切り欠きを入れることで、1 枚の組成傾斜膜から 5 つのサンプルを取得し、以下の評価を実施した。

(2) 膜評価

NANOMET 組成をベースとして Ni および Nb, Mo, Si

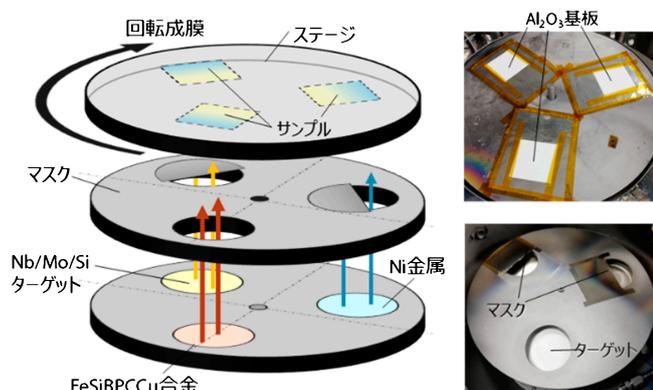


図 1 コンビナトリアル成膜プロセスのためのスパッタリング装置の構成図。(オンラインカラー)

表 1 今回使用したターゲットおよび成膜したアモルファス膜の化学組成.

Sample, at%	Fe	Si	B	P	Cu	C	O	Total
Target	81.8	0.5	13.3	1.0	0.7	2.1	0.5	99.9
Thin film	82.5	0.5	13.3	1.0	0.7	—	—	100

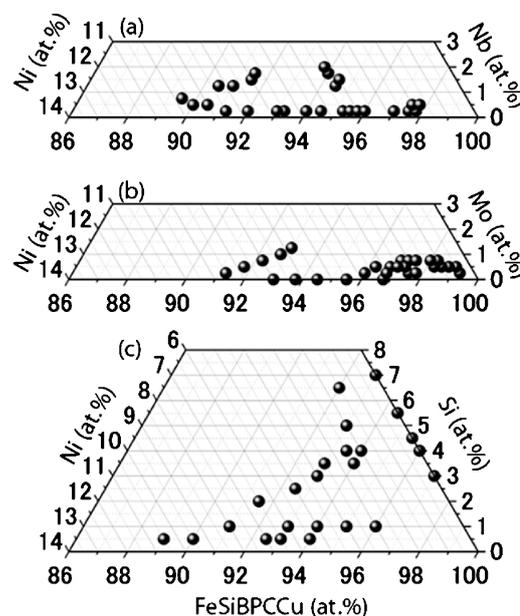


図 2 コンビナトリアル成膜により取得した (a) Ni-Nb, (b) Ni-Mo, (c) Ni-Si 添加した FeSiBPCCu 合金組成.

を含む 3 種類の組成傾斜膜をコンビナトリアルスパッタ成膜で合成した。膜の厚さは $750 \pm 80 \text{ nm}$ で、FeSiBPCCu-Ni-Nb, FeSiBPCCu-Ni-Mo, FeSiBPCCu-Ni-Si 薄膜の 19 枚 (それぞれ 6 枚, 7 枚, 6 枚) の組成傾斜膜を成膜した。それらの切り欠きにより 95 個の単一サンプルを取得した。しかし、その中で組成誤差が 0.25 at% 以内のものは排除し、最終的に 78 個のサンプルを本研究に使用した。これらのサンプルについて、以下の評価を行った。膜厚は白色光干渉計 (Nikon Corp., BW-S507) を用いて測定し、構成元素の組成濃度は、走査電子顕微鏡 (SEM; TM3030Plus, Hitachi High-Tech Corp.) およびエネルギー分散型 X 線分析法 (EDS) で 5 回ずつ測定した結果を平均化して、0.25 at% の範囲で定量分析した。図 2 に今回作製した元素添加 NANOMET 薄膜の組成分布を示す。このように、一部組成の偏りはあるものの、網羅的に所望組成の薄膜が成膜できていることが確認できる。

(3) FeSiBPCCu アモルファス合金の膜評価

コンビナトリアルスパッタ成膜で作った薄膜がリボン材と同様なナノ結晶化挙動を示すのか確認する必要があるため、まずはこれらの基礎特性を無添加材と比較検証を行った。図 3 は、高真空スパッタしたアモルファス FeSiBPCCu 薄膜とアニール薄膜の X 線回折 (XRD) パターンを示し、ロールク

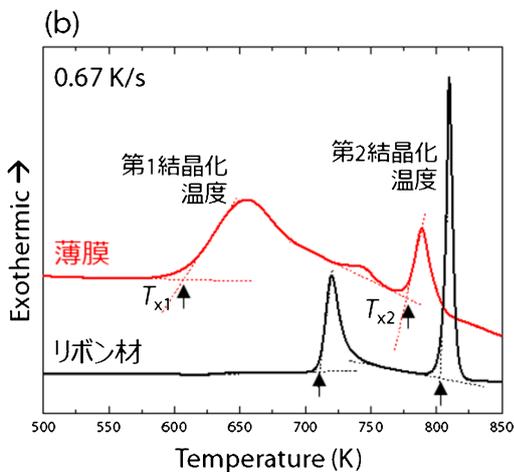
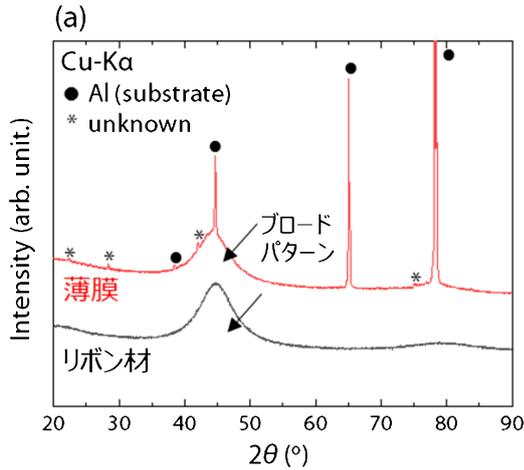


図3 FeSiBPCCu合金のリボン材および成膜した薄膜試料の (a) XRD測定と (b) DSC解析の結果。(オンラインカラー)

エンチによる FeSiBPCCu リボン材の XRD パターンと比較している。スパッタ膜の基板には、構造・組成分析への影響がないことを考慮し、Al 箔を選定した。XRD パターンは、Cu-K α 線源と D/teX Ultra 1D シリコンストリップ検出器を備えた X 線回折装置 (Rigaku, MiniFlex600) を用いて 0.01° ステップサイズで取得した。FeSiBPCCu 薄膜の XRD パターンから、リボンと一致するアモルファス構造を示すブロードパターンが観察された。図 3(b) の示差走査熱量計 (DSC) 曲線から、薄膜とリボンの第一結晶化温度 (T_{x1}) と第二結晶化温度 (T_{x2}) が決定される。FeSiBPCCu 薄膜の相転移は、熱示差走査熱量測定 (DSC8500; PerkinElmer Inc.) を用いて、Ar 雰囲気下、試料を 0.67 K/s の昇温速度で測定した。DSC 分析は、質量 10.0 mg の剥離した薄膜フレックに対して行われた。薄膜の T_{x1} は 700 K 以下であり、リボンよりも低い温度でナノ結晶化が起こることが示された。また、薄膜の T_{x2} はリボンの T_{x2} よりも 27 K 低かった。

アモルファス膜とリボン材の結晶化温度 T_{x1} と T_{x2} の違いは、スパッタ後の内部応力に起因すると推測される。この内部応力は、非晶質相から結晶質相への相変態の駆動力の元となり、ナノ結晶の析出が促進される。これまでの研究から、

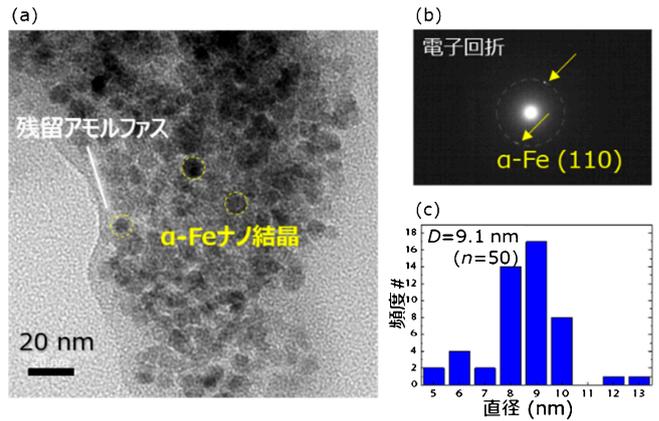


図4 (a) 成膜した薄膜サンプルの熱処理後の TEM 画像。ナノ結晶を視野に撮像した (b) 電子回折像および (c) ナノ結晶の頻度分布。(オンラインカラー)

アモルファス合金は圧縮応力下でアモルファスから結晶への相転移が起こることが示されており、内部応力が FeSiBPCCu 薄膜のナノ結晶化を促進し、 T_{x1} が低温側にシフトすることを説明できる⁽²⁰⁾。 T_{x2} 値はリボンとほぼ同じであった理由は、薄膜の内部応力が構造緩和により 773 K 以上の温度で解放されるためであると考えられる。

さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて FeSiBPCCu アモルファス膜の熱処理後の組織観察を行った結果、bcc-Fe ナノ結晶が残留アモルファス相中に分散している様子を確認できた (図 4)。このナノ結晶の粒径は、頻度分布から平均直径は 9.1 nm であることが判明した。この平均直径や分布は熱処理条件により左右される。

さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、薄膜はスパッタリング金属クラスターに起因して、結晶粒が面直方向に伸びたような柱状構造であることが明らかになった (図 5 (a)(b))。この結果は、RF マグネトロンスパッタリングに関する過去の研究と一致する⁽²¹⁾。さらに、Amano らは、マグネトロンスパッタリング法により形成された FeNbBP 薄膜が、シングルローラーのメルトスピニング法によって生成されたリボンとほぼ同じアモルファス構造を形成する傾向を示すことを実証している⁽²²⁾。

以上より、無添加 NANOMET 合金の各種膜特性はリボン材と比較して、第一結晶化温度がわずかに低いものの、合金組成やナノ結晶の構造、形態に大きな違いはないことを確認できた。そのため、NANOMET 合金組成探索に関して、コンビナトリアルスパッタ成膜による本手法の妥当性は担保できるものと考えられる。

3. アモルファス合金膜の耐食性評価

(1) 高温高湿試験

NANOMET 前駆体のアモルファス合金膜の耐食性を加速的に評価するため、水アトマイズ法の環境を模倣した高温高湿試験を実施した。高温高湿度下で腐食挙動を観察すること

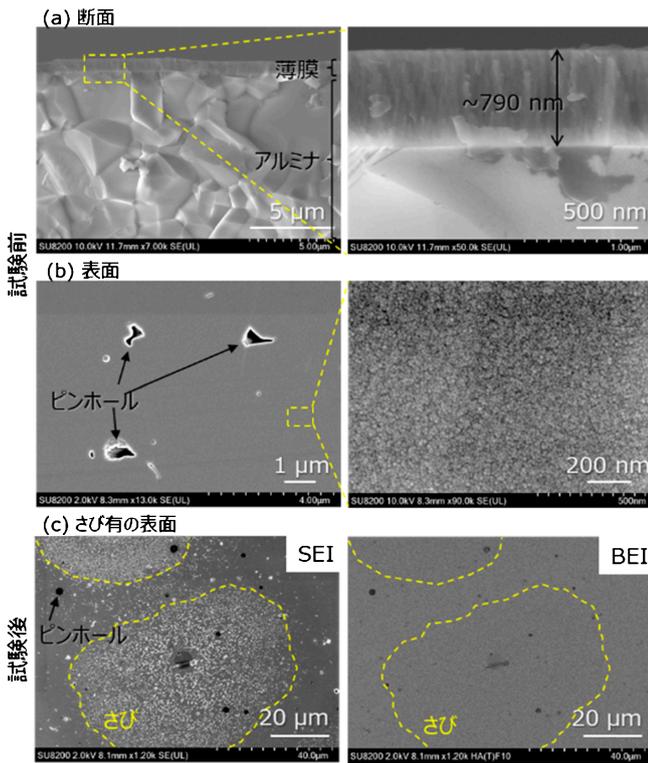


図5 高温高湿試験前後のアモルファス合金膜の(a)断面および(b), (c)表面におけるSEM画像。黄色の領域で示されたさびのコロニーが観察される。(オンラインカラー)

で、腐食速度を増大させた疑似環境を再現できる。本手法および測定条件は、水アトマイズ工程に近い環境で耐食性試験が可能であり、大面積の薄膜試料に対して電極が不要なハイスループット評価が可能であることから選定された。

腐食試験の前処理として、試料表面に結露を防ぐために333 K オープンで30分間予備加熱を行った。その後、試料をオープンから取り出し、高温(358 K)・高湿度(85%RH)チャンバーで1000時間保持し、最後に333 K オープンで30分間再加熱を行った。本試験は、ESPEC社製の環境チャンバー(PH-2K)を用いて実施された。高温高湿試験前後のFeSiBPCCu薄膜の表面構造を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM; SU-8230, Hitachi High-Tech Corp.)で観察した。二次電子イメージング(SEI)によりトポグラフィ像を得て、後方散乱電子イメージング(BEI)で試料の組成情報を取得した(図5(c))。続いて、光学顕微鏡(VHX-7000, KEYENCE社製)を用いて表面生成物のデジタル画像を取得し、そのさび面積を算出した。さび面積は、試験後に収集した各試験片の2値化像から、平均化された表面積比を定量的に算出した。

(2) 耐食性に及ぼす添加元素の効果

FeSiBPCCu-Ni-(Nb, Mo, Si)薄膜表面において、部分的なさびの生成が確認された。図5(c)は高温高湿試験後における薄膜表面の典型的なSEM画像であり、さびの核生成と広範囲なコロニーの形成が明らかになった。図6には、

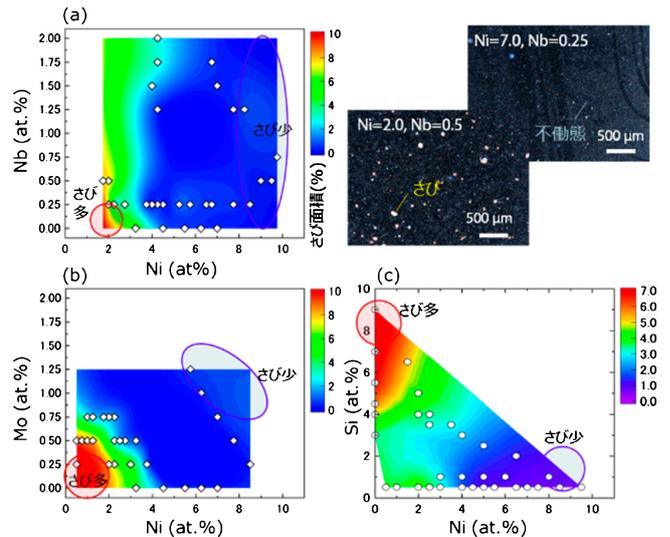


図6 高温高湿試験後に観察されたさび面積の添加元素依存性とその時に観察されたアモルファス膜表面のさびの光学顕微鏡写真。(オンラインカラー)

FeSiBPCCu-Ni-NbおよびFeSiBPCCu-Ni-Mo, FeSiBPCCu-Ni-Siアモルファス薄膜の各添加組成を軸としたプロットでさび面積を示している。特に、このカラーマップは、総点増加係数1000, 平滑化パラメータ0.001にて補間と外挿で埋めてスムージング処理したものである。

まず、Ni添加効果について、2 at%以上のNiを添加すると、耐食性が大幅に向上した。光学顕微鏡を用いて観察した薄膜表面のさびの様子を確認すると、Niが少ない領域では、赤茶色のさびが生成され、Niが多い領域ではさびの生成が確認できず、青白い不動態膜が確認された。先行研究によれば、Ni添加が保護的なさび層(NiFe_2O_4)の形成を促進し、耐食性を向上させることが示唆されている⁽²³⁾。FeSiBPCCuスパッタ前駆体におけるさび層は、主にFe酸化物で構成されていると推測される。一方、多量のNi(>2 at%)が薄膜中に存在する場合、耐食性が向上することが示された。これは、腐食による生成物層全体がNi酸化物で構成されるためであると考えられる。

次に、Nb添加効果について、耐食性の向上を確認するためには、3 at%以上のNb添加が必要であり、その効果はあまり大きくない。先行研究⁽²⁴⁾によるFe系金属ガラスへのNb添加においても添加量4 at.で最大の防錆効果を確認していることから、本研究での結果は妥当であるといえる。

一方、Mo添加効果については、Nbよりも少ない添加量1-2 at%において、優れた耐食性が得られた。金属合金の耐食性に及ぼすMoのメカニズムについては議論がある⁽²⁵⁾が、Mo元素が酸化に対してより良い保護を与える層を形成する傾向があることと推察される。

最後に、Siの添加効果について、添加量3 at%付近でわずかに耐食性向上が確認できるものの、添加量が大きくなるにつれて、耐食性が劣化していくことが判明した。また、Niとの共添加によるシナジー効果として、NiとSiがともに

2 at%付近においてもっと少ない添加量で耐食性が向上したといえる。

以上より、本研究で試みた添加元素の中では、NiとMoを含むNANOMETアモルファス薄膜において、もっとも優れた耐食性を示した。本研究の結果は、最適な添加元素を決定することで耐食性を向上させ、 B_s の減少の直接的な原因であるNiの使用量の減少に寄与する高 B_s を有するNANOMET系合金の設計に重要な情報を提供することが期待される。本研究では、合金の形態としてリボンや粉体が薄膜と同じ傾向が示すと仮定しているため、今後の研究でこれらの耐食性に及ぼす添加効果を比較検証する必要がある。

4. 高耐食性ナノ結晶合金の構造評価・磁気特性

最後に、今回作製したアモルファス合金膜のうち、特に高耐食性を示す $(\text{FeSiBPCCu})_{95.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Nb}_{0.5}$ および $(\text{FeSiBPCCu})_{97.0}\text{Ni}_{2.0}\text{Mo}_{1.0}$ に対し、従来の無添加NANOMETリボン材と比較して、磁気軟性とナノ結晶化挙動を検討した。1×1 mm²のSi(001)基板に、各薄膜をマスク無しスパッタリング法により同一組成膜として成膜した。自動保磁力計(K-HC1000, 東北電機株式会社)を用い、保磁力を評価した(図7)。最大印加磁場は150 kA/mで測定した。飽和磁束密度の評価には、成膜領域の僅かな違いが影響を及ぼすため、本研究では保磁力のみの報告とし、 B_s 変化については別の機会でご報告したい。

保磁力測定の結果、いずれの薄膜についても673 K付近でアニールされたサンプルが最も低い H_c 値を示した。FeSiBPCCuリボン材およびNb添加薄膜、Mo添加薄膜の H_c は、それぞれ7, 26, 67 A/mであった。これらの結果から、NiおよびNb/Moの添加レベルの増加と膜厚の増加が、 H_c の悪化に寄与していると考えられる。これまでの研究では、NiまたはNb/Mo置換による H_c の劣化が確認されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。最も低い H_c を示すFeSiBPCCu-Ni-(Nb, Mo)薄膜の熱処理温度は、FeSiBPCCuリボンのそれ

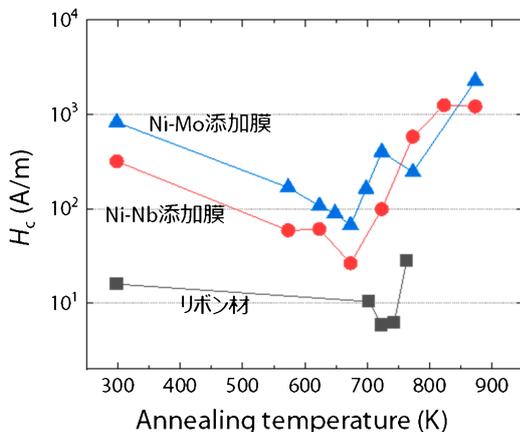


図7 共添加後のFeSiBPCCu合金薄膜とリボン材の保磁力の比較結果。(オンラインカラー)

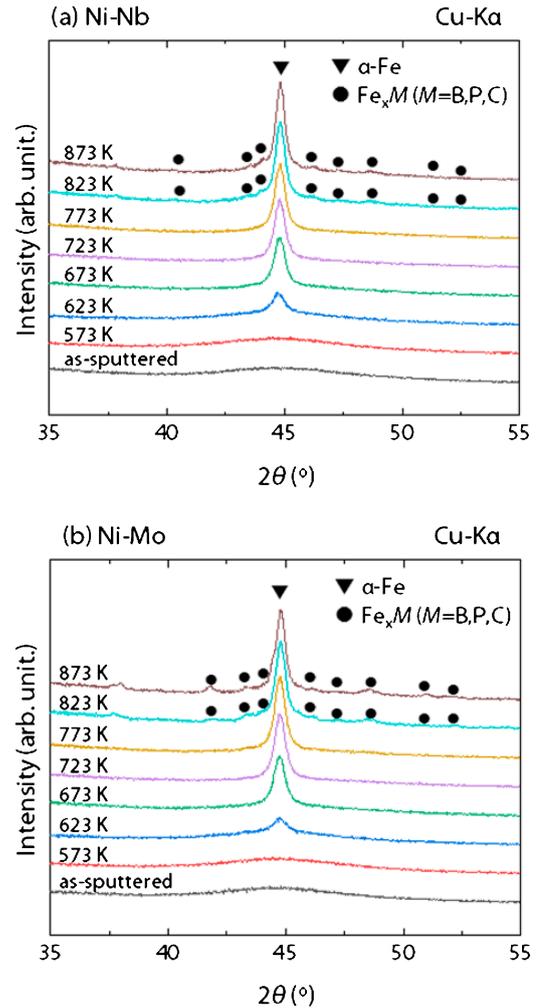


図8 共添加後のFeSiBPCCu合金薄膜のXRDパターン。(オンラインカラー)

よりも低い温度にシフトしていることがわかった。最適なアニール温度の差は、DSC曲線で観察された温度シフトとほぼ同じであり、主に薄膜の残留応力に起因すると考えられる。このように、磁気特性は若干悪化しているものの、微量元素の添加によって、ナノ結晶/アモルファス構造が不均一な薄膜で高い耐食性を示す可能性があることが明らかとなった。

図8に示すのは、上記薄膜のXRDパターンである。この薄膜は573–873 Kで10分間アニールされ、最大アニールレートは40 K/minであった。α-Feのナノ結晶化は約623 Kで始まり、 Fe_xM ($M = \text{B}, \text{P}, \text{C}$)化合物は823 K以上で生成した。アニールされた薄膜は、リボン材とほぼ同じナノ結晶化挙動を示した。本研究で調査した添加元素の腐食挙動と耐食性向上のためのシナジー効果を明らかにするためには、さらなる研究が必要である。本研究で得られた知見は、高性能なFe系ナノ結晶軟磁性合金の大規模生産と長期利用への道を拓くものであり、様々な産業応用に貢献できる。

