ホローカソード放電を用いたイオンプレーティング法 による TiN 被覆一方向性珪素鋼板の磁気特性に及ぼす He 放電ガスの影響*

井 口 征 夫

(受理1996年 11月 6日, 掲載決定1997年 8月 2日)

The Influence of He Discharge Gas on the Magnetic Properties of
TiN-coated Grain Oriented Silicon Steel Sheets by
Ion Plating Using the Hollow Cathode Discharge Method

Yukio INOKUTI

(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation)

(Received November 6, 1996, Accepted August 2, 1997)

In order to establish the influence of He discharge gas on the magnetic properties of TiN-coated silicon steel sheets, TiN films were deposited on polished silicon steel sheets by ion plating using Ar and He plasma electron beams.

The differences in the thin-film X-ray diffraction patterns and color between TiN films deposited using the He and Ar plasma electron beams were very slight, and there was no difference in the surface roughness and composition of the TiN films.

However, the iron loss $[W_{17/50}]$ from the TiN-coated silicon steel sheets deposited using the He plasma electron beam was in the degree of 0.01–0.02 W/kg less than using the Ar plasma electron beam.

It is considered that there is only a slight advantage using the He plasma electron beam in place of the Ar one in terms of the magnetic property, since there exist the difficulty of beam control in beam-starting and the cost of plasma coating when using He gas.

1. 緒 言

変圧器その他電気機器の鉄芯として使用されている一方向性珪素鋼板は、エネルギー危機を契機として、低エネルギー損失の材料開発が緊急の課題となっている。最近、従来の一方向性珪素鋼板の鉄損の低減方法とは全く異なった PVD (Physical Vapor Deposition) あるいは CVD (Chemical Vapor Deposition) を利用して、研磨した珪素鋼板表面に種々のセラミックを被覆した表面制御技術を用いることによって、一方向性珪素鋼板の鉄損が

従来の値よりも約40%と顕著に低減させることが可能であることが報告された^{1,2)}。さらに、この方法では、①高磁束密度、②低磁歪特性、③高占積率等、現行の珪素鋼板では全く得られていない優れた特性を示すことも明らかにされた。

通常 PVD 中の HCD (Hollow Cathode Discharge) ガンによるプラズマ電子ビームを用いたイオンプレーティング法により、珪素鋼板表面に TiN 等のセラミックコーティングをする際には、L 型の Ta カソード筒中へ Ar ガスを導入した低電圧・大電流特性を有するプラズマ電子ビームを常用している。この Ar ガスと同じ希ガスである He ガスは、その準安定励起状態が約20 eV の高いエネルギーをもちプラズマ中の粒子をイオン化する

* 1996年真空に関する連合講演会で発表

** 川崎製鉄㈱技術研究所 (千葉市中央区川崎町 1)

ことが知られているため³⁾, He ガスを導入したプラズマ電子ビームを使用して珪素鋼板表面に TiN 被覆したとき, 磁気特性の向上 (より活性なプラズマ雰囲気中での TiN 膜質の向上による鋼板表面近傍の強力な弾性張力の付与) が期待できると考えられる。

本報は, Ar ガスの代わりに He ガスを導入した He プラズマ電子ビームを使用した場合の TiN 被覆一方向性珪素鋼板の磁気特性への影響および TiN 膜質の相違を調査した。

2. 実験方法

0.23 mm 厚の一方向性珪素鋼板の製品板〔以下に各成分は Fe 以外の各成分を重量%で表示する。(1)の素材成分は, C: 0.043, Si: 3.31, Mn: 0.072, Se: 0.019, Sb: 0.023, Mo: 0.012, および(2)の素材成分は C: 0.040, Si: 3.28, Mn: 0.070, S: 0.017〕を出発素材として用いた。この製品板は $0.23 \times 30 \times 300$ mm および $0.23 \times 150 \times 300$ mm に切断し, その後 1073 K で 2 時間の歪み取り焼鈍を行った。これらの試料サイズは磁気特性測定の際の SST (Single Sheet Tester, 単板試験器) フレームの大きさが決められているため, この 2 種類の試料を用いた。また, 本実験においては, 出発素材の磁束密度が以後の磁気特性に大きな影響を与えるので, 磁束密度の異なる 3 種類の試料 [B_0 が (A): 1.93 T, (B): 1.90 T および (C): 1.87 T] を製品板から選んで使用した。なお, 磁束密度が (A): 1.93 T と (B): 1.90 T の試料は (1) の素材成分, (C): 1.87 T の試料は (2) の素材成分の一方向性珪素鋼板の製品板から選んだ。そのときの鉄損値は (A) の場合の鉄損 $W_{17/50}$ が $0.88\text{--}0.91$ W/kg, (B) の場合 $W_{17/50}$ が $0.89\text{--}0.90$ W/kg であった。そして磁束密度が (C): 1.87 T の試料は (2) の素材成分の製品板から, $W_{17/50}$ が $0.94\text{--}0.98$ W/kg の値の試料を選んで用いた。このときの磁気特性は磁化特性と鉄損特性とにより表示されるが, 磁化特性は磁界 800 A/m における磁束密度 (B_0 : T) により, 鉄損特性は周波数 50 Hz, 磁束密度 1.7 T における鉄損 ($W_{17/50}$: W/kg) によって表示した。

次に, これらの一方向性珪素鋼板の絶縁被膜を溶融 NaOH 中に浸漬して除去し, さらに 10% HCl (353 K) 中に浸漬してフォスファイト下地被膜を除去後, 鋼板表面を 3% HF と 97% H_2O_2 で化学研磨して表面を平滑にした。

表面研磨後の TiN コーティングは, Fig. 1(a) に模式的に示すイオンプレATING法を用いて行った。この装置は, 低電圧・大電流の特性を有するプラズマ電子ビームを用いてコーティングを行うのが特徴である。通常, Ta カソード中に Ar ガスを導入したプラズマ電子

Fig. 1 Schematic diagram of (a) HCD ion plating apparatus and (b) substrate holder.

ビームを使用しているが, 本実験においては, この Ar ガスを He ガ스에代えた実験を行った。プラズマ電子ビームのビームスタートの際には, Ar ガスを Ta カソード中に導入して Ta カソードを加熱した方が He ガスを使用する場合よりも異常放電が無く安定にビームスタートが可能である。このためプラズマ電子ビームのビームスタートの際には, 最初に Ar ガスを使用し, Ta カソードが十分に加熱された後で, Ar ガスから He ガスに変える方式を新たに採用した, これによって He ガスによるスムーズなプラズマ電子ビームの安定使用が可能となった。

TiN のコーティングに際しては, Fig. 1(b) の模式図に示す治具を用いてコーティングを行った。この治具の使用により, コーティング中の珪素鋼板の変形が防止でき, また最適の張力付加 (通常条件: 3.5 MPa) により磁気特性を安定して再現良く調査できる⁴⁾のが特徴である。

次に, TiN コーティングの処理条件は, HCD の投入電流: 500 A, 電圧: 40 V で, この場合の Ta カソード筒中への Ar ガスの流量: 15 sccm であった。その後 Ta カソードが十分に加熱された後で, Ar ガスから He ガス (流量: 15 sccm) に代えた際には, HCD の投入電流: 500 A であったが, 電圧: 40 V から 43 V に高くなった。すなわち, Ar ガスから He ガスを使用することによって 3 V 電圧が高くなった。またこのときの真空度: 0.093 Pa, バイアス電圧: -100 V, 窒素流量: 150 sccm, 基板温度: 673 K, コーティング時間: 10 分〔このときの TiN の膜厚は, 約 $1.0 \mu\text{m}$ 厚で Alpha-step 200 (Tencor instrument(株))を用いて測定した。〕で行った。

TiN コーティング後の一方向性珪素鋼板の試料は, 磁束密度 B_0 と鉄損 $W_{17/50}$ を測定した。また, 一部の試料は, 電界放出形電子顕微鏡 (Hitachi, S-4100) の三次元形状解析装置 (形式: RD-500) を用いて加速電圧:

Fig. 2 Variations in magnetic flux density B_8 and iron loss $W_{17/50}$ for TiN films deposited using the He and Ar plasma electron beams.

5 kV, 電流: 1.0 nA で TiN の表面状態を観察した。また, TiN 膜の X 線回折は, 薄膜 X 線回折装置 (Rigaku, Ru-300) を用いて, 加速電圧: 55 kV, 電流: 250 mA, Cu ターゲットで測定した。一部の試料は EPMA [島津製作所(株), EPMA-8705] を用いて, 加速電圧: 12 kV, 電流: 50 nA で, 表面の元素分析を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 は, 磁束密度の異なる三種類の一方向性珪素鋼板 [(A) □ と ■ : $B_8=1.930$ T, $W_{17/50}=0.88$ W/kg, (B) ○ と ● : $B_8=1.901$ T, $W_{17/50}=0.90$ W/kg および (C) △ と ▲ : $B_8=1.87$ T, $W_{17/50}=0.96$ W/kg の試料を選んで用いた.] を化学研磨した後, TiN コーティングを施したときの磁束密度 B_8 と鉄損 $W_{17/50}$ の変化を He プラズマと Ar プラズマ別にまとめて示したものである。なお, 図中の各点は Fig. 1 (b) の張力装置の模式図で示した 5 枚の珪素鋼板試料の平均の磁気特性値を示したものである。さらに, He プラズマと Ar プラズマの相違による鉄損の差を詳細に測定するために, 化学研磨後の 5 枚の平均の

Fig. 3 Thin-film X-ray diffraction patterns of TiN films deposited using the He and Ar plasma electron beams.

B_8 の値はできる限り同じ (この場合は, 各試料の ΔB_8 が ≤ 0.003 T 以内) 試料を特別に選別して実験に用いた。

Fig. 2 から明らかなように, 化学研磨後の TiN コーティングにおいて, B_8 は $0.004\text{--}0.007$ T 向上, $W_{17/50}$ は $0.09\text{--}0.18$ W/kg 低減するが, He プラズマを用いた場合 Ar プラズマよりも全ての試料において $W_{17/50}$ が $0.01\text{--}0.02$ W/kg 向上する。特に, He プラズマの (A) 試料に於ける TiN 被覆後においては, $W_{17/50}$ が 0.62 W/kg であり, 同一試料の Ar プラズマの場合よりも良く, またこの鉄損値は, 過去の実験結果^{1,2)} 中でも最も低減した鉄損値であることが注目される。

Fig. 3 は, TiN の薄膜 X 線回折結果を示すが, He プラズマと Ar プラズマ共に TiN の極端に強い (111) ピークが検出される。しかし (111) ピーク強度は, He プラズマの場合が Ar プラズマより 10% 程度強いことがわかった。

Fig. 4 は, 色調の測定結果を示すが, Ar プラズマ処理した場合, x が ≤ 0.385 , y が ≤ 0.382 である。これに対して He プラズマ処理した場合, x が ≤ 0.386 , y が ≤ 0.385 で若干より黄金色を示す。

Fig. 5 は, TiN の走査型電子顕微鏡による観察結果を示すが, He プラズマと Ar プラズマ共に TiN 膜は緻密で, 平滑であり両者に明瞭な差が認められない。

Table 1 は, TiN 膜の EPMA による元素分析した結

Fig. 4 Chromaticity diagram of TiN films deposited using the He and Ar plasma electron beams.

Fig. 5 Surface roughness of TiN films deposited using the He and Ar plasma electron beams.

果を示すが、He プラズマと Ar プラズマによる TiN 膜の相違が認められない。

4. 考 察

4.1 一方向性珪素鋼板のセラミック被覆による超低損化機構

Fig. 6 は、セラミック（例えば、TiN 等）を珪素鋼板に被覆した際の超低鉄損が得られる機構を模式的に示

Table 1 Composition on TiN films deposited using the He and Ar Plasma electron beams

	He plasma	Ar plasma
Ti	49.9(%)	49.8(%)
N	50.0	50.1
Fe	0.02	0.02
O	0.04	0.03

(at%)

Fig. 6 Schematic diagram of TiN films on silicon steel sheets (A) at high temperatures (during deposition) and (B) at room temperature (after deposition).

したものである。Fig. 6(A)から、プラズマコーティング中の TiN 膜と珪素鋼板との界面は、珪素鋼板が高温で延びているために TiN コーティング膜と珪素鋼板との間に張力差が発生しない。コーティング後高温から常温に冷却した状態では (Fig. 6(B)参照)、TiN セラミック膜と珪素鋼板との熱膨張係数の差 (TiN: $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と珪素鋼板: $13.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の差) によって、珪素鋼板の表面近傍には、強力な弾性張力が付与 (図中に示す $\Leftarrow$ と $\Rightarrow$ の方向) されて磁区を細分化させることにより珪素鋼板の超低鉄損が達成される。この珪素鋼板表面近傍の強力な弾性張力付与の様子は、透過電子顕微鏡観察⁵⁾や TiN 膜をコーティングした珪素鋼板の Fe{200} X 線回折ピークの極点図の楕円形状⁶⁾から明らかにされているが、これらの結果は、Ar プラズマ中での TiN 被覆一方向性珪素鋼板に関するものであった。

4.2 Ar プラズマと He プラズマの相違

Ar ガスと同じ希ガスである He ガスの準安定励起準位は、約 20 eV の高いエネルギーをもち、以下に示すベニング電離によりプラズマ中の粒子をイオン化することが知られている³⁾。

ここで、 He^* は He の準安定励起原子、A は任意の原

子, 分子, A^+ はそのイオンを表す.

Ar プラズマの代わりに He プラズマに使用した場合, より高密度プラズマ雰囲気中でのコーティングが期待できるため, Fig. 6(B) の珪素鋼板表面近傍においては, TiN 膜質の相違によってさらに強力な弾性張力が附加されていると考えられる. 通常, セラミック薄膜の調査に使用されている走査形電子顕微鏡, 薄膜 X 線回折, 色調, 組成等の調査に比較して, 一方向性珪素鋼板の磁気特性の評価は, 比較的大きい試料で高精度に測定できるメリットがあるため, TiN 被覆した珪素鋼板の TiN 膜質, 珪素鋼板表面近傍への弾性張力の変化による磁気特性レベルを的確に把握できると考えられる.

本実験結果から, TiN 被覆一方向性珪素鋼板の鉄損 $W_{17/50}$ は, 実験を行った(A), (B)および(C)の全ての試料において He プラズマを使用した場合, Ar プラズマの場合より ΔW が 0.01–0.02 W/kg 向上するとともに, 同一レベルの試料を用いた過去の実験中で, 最も低減した鉄損値が得られたことが注目される. この場合の He プラズマ中での TiN 被覆による珪素鋼板の鉄損の向上は, ヒステリシス損 (Wh) よりも, 渦電流損 (We) の向上によるものと考えられ, Ar プラズマから He プラズマコーティングの使用によって TiN 被覆一方向性珪素鋼板の表面近傍の弾性張力や歪分布のわずかな変化 (明瞭な変化を見出すことは出来なかった.) によって渦電流損が向上したのと考えられる. さらに, TiN 被覆した場合の一方向性珪素鋼板の ΔB_8 の向上の度合いは, Ar プラズマと He プラズマの試料には殆ど変化が認められないことから, 鋼板表面の弾性張力が大きく変化したとは考えにくく, 本実験の若干の鉄損の向上は, He プラズマの使用による TiN の膜質の変化による表面近傍の歪分布の相違によると推論される.

一方, TiN 膜の X 線回折, 色調測定における He プラズマと Ar プラズマの比較では, 若干の相違が見られるものの (この程度の相違は, 磁気特性差を説明できないと考えられる.), 走査型電子顕微鏡による表面状態の観察, 成分分析においては両者に殆ど差が認められなかった. これらの手法の使用によって Ar プラズマと He プラズマによる TiN 膜のわずかな差を見いだすことは, 磁気特性の評価 (この測定方法では試料の絶対値の評価も可能である.) 以外には困難であると考えられる.

本実験の Ar プラズマから He プラズマを用いた場合, 投入電圧が 40 V から 43 V (この場合の投入電流は 500 A の一定値) へ高くなることにより, 磁気特性に差が生

じたとも考えられなくもないが, これに関しては今後の検討課題である.

このように He ガスは, プラズマ中の粒子をイオン化することが知られており, 今回の実験においても TiN 被覆珪素鋼板の鉄損値が最も低減した実験結果 (極僅かの向上) が得られた. しかし, 工業的に He ガスを HCD ガン用の放電ガスとして用いるには, ①特性向上のメリットが僅かであること, ②プラズマ電子ビームのビームスタートが困難であること, ③ Ar ガスよりもコストが高いことによる工業的観点から, He ガスを用いるのに難点があると考えられる.

5. 結 論

Ar ガスの代わりに He ガスを導入した He プラズマ電子ビームを使用した場合の TiN 被覆一方向性珪素鋼板の磁気特性への影響および TiN 膜質の相違を調査した結果, 次のことが明らかとなった.

(1) 一方向性珪素鋼板の化学研磨後の TiN コーティングにおいて, B_8 は 0.004–0.007 T 向上, $W_{17/50}$ は 0.09–0.18 W/kg 低減したが, He プラズマを用いた場合 Ar プラズマよりも全ての試料において $W_{17/50}$ が 0.01–0.02 W/kg 向上した.

(2) 特に, B_8 が 1.93 T の (A) 試料においては, $W_{17/50}$ が 0.62 W/kg で, 過去の同一試料の実験で最も低減した鉄損値が得られた.

(3) He プラズマと Ar プラズマでは, X 線回折, 色調測定で若干の相違が見られるものの, 表面観察, 成分分析において両者に殆ど差が認められなかった.

(4) He プラズマ電子ビームによる TiN 被覆一方向性珪素鋼板の磁気特性向上はわずかであるので, ①プラズマ電子ビームのビームスタートが困難であること, ② Ar ガスよりもコストが高いことによる工業的観点から, He ガスを用いることに難点があると考えられる.

〔文 献〕

- 1) Y. Inokuti, K. Suzuki, Y. Kobayashi: Mat. Trans., **33** (1992), 946.
- 2) Y. Inokuti, K. Suzuki, Y. Kobayashi: Mat. Trans., **34** (1993), 622.
- 3) 鹿嶋徹哉, 衣笠彰則, 吉村知之, 小柳 剛, 松原覚衛, 松尾直人: 真空, **38** (1995), 248.
- 4) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 鉄と鋼, **80** (1994), 932.
- 5) 井口征夫: 日本金属学会誌, **60** (1996), 781.
- 6) Y. Inokuti, ISIJ International, **36** (1996), 579.