イオンビームスパッタ法で作製したアモルファス Ni-Ta-Pt 薄膜の低濃度塩水電解での電極特性とその膜質に及ぼすイオン照射効果

黒澤 進*, 飛田 修司**, 林 常昭**

The Electrode Characteristics in Dilute NaCl Solution of Amorphous Ni-Ta-Pt Thin Films Produced by Ion Beam Sputtering, and the Effect of Ion Irradiation on Film Characteristics

Susumu KUROSAWA*, Syuji TOBITA** and Tsuneaki HAYASHI**

Amorphous Ni-Ta-Pt alloys were deposited on Fe substrates by ion beam sputtering, and the electrode characteristics of ternary alloy films was investigated by an electrochemical test in 0.5M NaCl solution at 303K. Ion implantation to the substrate and ion irradiation were performed during deposition, and the effect of these processes on electrode characteristics was also investigated. It was found that :

- (1) The amorphous Ni-Ta-Pt films produced by ion beam sputtering were spontaneously passive and were immune to pitting corrosion.
- (2) When previously immersed in 46wt. % HF for surface activation the films showed very high activity for the production of chlorine by the electrolysis of 0.5M NaCl solution at 303K.
- (3) Film quality was improved by irradiation with nitrogen or oxygen ions during deposition.
- (4) Ion-implantation of corrosion resistant elements to the substrate had the effect of suppressing substrate corrosion due to NaCl solution that had reached through the pin holes.

Key Words : Ion Beam Sputtering, Ion Irradiation, Ion Implantation, Amorphous Ni-Ta-Pt Alloy, Thin Film

1. 緒 言

都市下水中の大腸菌などの滅菌, または, 製鉄所や発電所など海水を冷却水として用いるプラントでの生物付着防止には, 海水, または, 低濃度塩水 (0.5mol/L NaCl) を電気分解し, 生成した次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を取水口で添加する方法が採られている。この電解反応でアノードは塩素の発生極となるが, 電解液の Cl^- イオン濃度が低く, かつ常温で中性であることから, 電極表面では競合する酸素の発生が起り易いとされる。したがって, 用いるアノード材料は発生期の塩素に曝されるといった激しい腐食環境に耐え, しかも, 塩素発生反応には高い電極触媒能をもつが, 塩素発生反応より低い平衡電位をもつ酸素発生反応には不活性であることなどが望まれる。

近年, 耐食性を有する Nb, Ta などのバルブメタルと Ni との 2 元アモルファス合金を主成分とし, これに

1-2 原子%の白金族金属を添加したアモルファス合金が, 優れた耐食性を備えるとともに, 目的とする塩素発生反応に対して現在の実用電極よりさらに活性であることから¹⁾, 有用な材料であると期待されている。しかし, これらアモルファス材料は急冷凝固法で作製されるため, その手法から形状的な制約, 生産性が低いなど²⁾, 実用化には問題を抱えている。一方, 耐食アモルファス合金をスパッタ法で作製することが最近検討されているが, これら合金膜は, 定電位で分極試験を行うと, 膜の空孔などの欠陥を通して下地金属が侵されることがあり耐食性上問題がある³⁾。このような欠陥は, スパッタ法に限らず気相から成膜する場合しばしば生じる問題であり, この克服方法を確立することが気相法による耐食膜被覆材料の実用化の鍵とされている。

そこで, 本研究ではイオンビームスパッタ蒸着法でアモルファス Ni-Ta-Pt 薄膜を作製し, 塩水電解環境中でその電極特性を評価するとともに, 欠陥の少ない膜を作製するうえで有利とされるイオンビーム照射下での膜形成, および空孔を通しての基板腐食の抑制を目的に, 基板へのイオン注入を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 Ni-Ta-Pt 薄膜の作製

図 1 に本研究で用いた実験装置図を示す。Ni-Ta-Pt 薄膜は, まず, 鏡面仕上げした市販の Fe (SPHC) 基板

* ㈱ライムズ [現 : 三菱マテリアル㈱那珂原子力開発センター (〒311-01 茨城県那珂郡那珂町向山1002-14)]
RIMES Ltd. [Present : Naka Nuclear Development Center, Mitsubishi Materials Co., Ltd. (1002-14, Mukouyama, Naka-machi, Naka-gun, Ibaraki 311-01)]

** ㈱ライムズ [現 : 三菱マテリアル㈱中央研究所 (〒330 埼玉県大宮市北袋町1-297)]
RIMES Ltd. [Present : Central Research Institute, Mitsubishi Materials Co., Ltd. (1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330)]

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

をアセトンで脱脂した後、真空容器中の試料台に固定し、バケット（多極磁界大電流型）イオン源からの Ar イオンビーム照射よりスパッタクリーニングを行い、続いて、Ni-Ta(60:40原子%, 3N)合金上に Pt 片(3N, 10×10×2 mm)をモザイク状に配置したターゲットに対して、スパッタイオン源からの Ar イオンビームを 2.5 kV-1.7mA/cm² の条件で照射することで作製した。成膜時の基板温度は約 320K, 最終的な膜厚は 3.0 μm とした。この際、配置する Pt 片の枚数を増減することで、Ni-Ta への Pt 添加量を調整し、その膜中の Ni, Ta, および Pt の組成比は EPMA により測定した。

膜形成における基板へのイオンビーム照射は、バケットイオン源から N, O, または、Ar イオンビームを 20 kV-70 μA/cm² にて行い、また、基板へのイオン注入は、質量分離した N, O, Ar, Pt の 1 価イオンを、イオンエネルギー約 9.6 fJ (60keV), フラックス 6.2×10¹² ions/cm²・s, 注入時間 1.62×10⁴ s (注入量 1×10¹⁷ ions/cm²) の条件でそれぞれ実施した。

2. 2 膜の評価

作製した Ni-Ta-Pt 薄膜のアモルファス構造は、CuKα 線を用いた X 線回折法で確認した。

膜の電極特性は、飽和甘こう電極(SCE)を基準電位とした電気化学的な電位掃引法より評価した。対極には白金電極、電解溶媒は 303K, 0.5mol/L NaCl 水溶液を用い、空気開放、電解槽をアノード室とカソード室に隔離せず NaClO の生成する条件にて、電位走査速度 100mV/min で浸漬電位からアノード方向への分極曲線を測定した。さらに、膜の空孔欠陥を定量的に把握するため、分極電位 1.2V(SCE)での定電位電解試験を行った。塩素発生反応に対する電流効率は、種々の電流密度で定電流電解を行い、1000C/L 通電での塩素発生量をヨードメトリから求め推定した。この際試料は、反応面を 1×10⁻⁴ m² 一定となるよう残部をシリコン系樹脂で塗布絶縁し電極とした。

また、膜の電気化学的な特性のメカニズムを解明す

るため、オージェ電子分光法(AES法)により Depth profile を測定し、その結果を解析した。

3. 実験結果および考察

3. 1 Ni-Ta-Pt 薄膜の耐食性

イオンビームスパッタ法で作製した Ni-Ta-Pt 薄膜の結晶構造を X 線回折法より同定した。図 2 は、EPMA 測定から Ni-Ta への Pt 添加量が 3, 5, 10 原子%であった各組成の X 線回折像である。この結果、基板金属である Fe の α 結晶相回折ピークのみ見られ、低角度側は典型的なアモルファスハローパターンを示すことから、Ni-Ta-Pt スパッタ膜はアモルファス状態にあると判断される。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ni-Ta-Pt films of different platinum contents on a Fe(SPHC) substrate.

Fig. 3 Anodic polarization curves of amorphous Ni-Ta-Pt films of different platinum contents measured in 0.5M NaCl at 303K.

次に、これらスパッタ膜のアノード分極曲線を測定し、塩水電解環境中での耐食性について検討を行った。図3に、そのアノード分極曲線を示すが、いずれの組成も腐食電流が 10^{-1} A/m^2 と非常に小さな値で自己不動態化し、孔食を発生することなく十分な耐食性を有した。

不動態化し得る合金の場合、不動態化に不要な元素が優先的に溶解する活性溶解速度が速いほど、不動態化に有効な安定皮膜を形成する元素が濃縮しやすいとされ、不動態化能は合金の活性と関係が深いとされている⁴⁾。したがって、作製した膜はアモルファス状態にあり、化学的に活性で、しかも、膜の組成から皮膜形成に不要なNiを迅速に溶解し、不動態化に有効なTaを濃縮した酸化皮膜を迅速に形成することから、高耐食性を示すと考えられる。

図4には、分極曲線測定後のNi-Ta-Pt膜のAES法によるDepth profileを示す。この結果、試料の最表面において膜中のNiは最も低く、これに対してOが増加していることから、上述の不動態皮膜の生成を裏付け

るものと考えられる。

3. 2 表面処理による電極の活性化

塩水電解環境中で高耐食性を有するNi-Ta-Ptスパッタ膜を、塩素発生用の電極として実用するには活性が4桁近く低い。そこで、Nb、Taなどのバルブメタルを溶解するフッ化水素酸(46wt% HF水溶液)にこれらを浸漬させ、バルブメタル、並びにNiを優先的に溶解し、有効表面積を増すとともにPt元素を表面に濃縮させ、電極反応を活性化することを検討した。フッ酸処理は、浸漬により可溶性成分が溶出し、膜表面が微細化して黒変するときをもって終了とした。図5に、これら処理を施した膜のAES法によるDepth profile、図6には、その断面SEM写真を示す。SEM観察においては、膜の断面観察を容易とするため、シリコンウェーハ上に作製した膜を浸漬処理し試料とした。この結果、浸漬処理を行うことで明らかにTa、Niは溶出し、これに対してPtが膜中のTa、Niが溶出した約300nmにわたって濃縮層を形成したことがわかる。また、これら浸漬処理後

Fig. 4 AES depth profile of the anodic polarized amorphous Ni-Ta-3 Pt film.

Fig. 5 AES depth profile of the surface activated amorphous Ni-Ta-3 Pt film.

(a) As deposited.

(b) Surface activated.

Fig. 6 Scanning electron micrographs of amorphous Ni-Ta-3Pt films.

Fig. 7 Anodic polarization curves of the surface activated amorphous Ni-Ta-3 Pt film measured in 0.5M NaCl at 303K. The first and second runs indicate the sequence of the measurements of the polarization curves after surface activation treatment. The solution was renewed before each measurement.

の膜の塩水中アノード分極曲線を測定したところ、図7に示すようにガス発生にともなう電流密度は、1.2V (SCE)付近の電位で 10^3 A/m^2 にも達した。そこで、このガス発生による電流密度の増加が、塩素発生によるものか、または、酸素発生によるものかを調べるため定電流電解を行い、ヨードメトリから塩素発生に対する電流効率を求めた。その結果、図8に示すように $0.5\text{--}3.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の範囲の電流密度において、他の実用電極と比べ高い効率で塩素が発生しており、図7の電流密度の上昇が塩素発生反応にともなうものであったことがわかる。

当初、わずか数 μm の薄膜に対する濃フッ酸中での浸漬処理は、膜全部の溶出に至るのではと懸念されたが、処理条件を適切に調節すれば、作製したスパッタ膜も十分に使用に耐え得る電解用電極として活性化できることが実験的に確かめられた。

3. 3 膜形成におけるイオン照射効果

上述のようにイオンビームスパッタ法で作製したアモルファス Ni-Ta-Pt 薄膜もフッ酸浸漬処理を施すことで、塩素発生反応に対し高活性な電極と成り得る。しかし、これらは実用の電流密度である $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の条件で定電流電解を行うと、使用中に膜のはく離を生じることがある。これは、膜の空孔などの欠陥を通して下地金属が侵され、その結果、膜と下地金属との密着性が低下し起こるものと考えられる。そこで、欠陥の少ない膜を作製するうえで有利とされるイオンビーム照射下での膜形成について検討を行った。

イオンビーム照射下で作製したスパッタ膜は、図9に示すように、膜形成におけるイオンビーム照射の有無にかかわらずアモルファス状態であった。膜の空孔欠陥率は、フッ酸による表面活性化処理を行わず、1.2V(SCE)

Fig. 8 The current efficiency for the chlorine evolution on various electrodes for the passage of 1000 Cl^- .

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Ni-Ta-3 Pt films deposited by ion beam sputtering method under irradiation of various ions.

定電位分極試験から定量的に評価した。この塩水中1.2V(SCE)分極電位は、表面活性化処理を施さないアモルファス Ni-Ta-Pt では自己不動態電位域であり十分な耐食性を示すが、基板材料である Fe 材においては過不動態電位域であるため、測定される電流密度は膜表面から基板に達する空孔を通じた基材の溶出電流であると解釈される⁵⁾。この解釈に従えば、電流密度の低い成膜材ほど空孔欠陥率の少ない膜と考えられる。

図10に、イオンビーム照射下で作製した膜の分極試験における電流密度の時間変化を示す。作製したアモルファス膜は、均一な単相構造を持つ過飽和固溶体であることから急速に自己不動態化しており、この不動態下での定常的な腐食電流を成膜中のイオンビーム照射の有無に関

して比較すると、腐食による電流密度は明らかに照射材の方が低い。すなわち、膜の空孔欠陥率が減少したと考えられる。このことは、膜の形成過程で加速されたイオンと蒸着原子が直接衝突することから、蒸着原子が変位を与えられ再配列し、また、それに引き続く原子のマイグレーションの誘起など^{6)~8)}、種々の衝突過程において膜の欠陥回復が促進され、その結果、空孔の発生が抑えられるものと考えられる。なお、その照射イオン種としては、不活性ガスよりNイオン、Oイオンのほうが有効であるとの結果が得られた。

3. 4 基板へのイオン注入効果

気相法で作製する耐食膜被覆材を実用するにあたっては、膜の空孔を通した基板腐食による膜と基板の密着性劣化の点から、前述した空孔など欠陥の少ない膜の作製とともに、膜と基板の界面での耐食性が重要な問題となる。そこで、界面近傍での基板に耐食性を付与することを目的に、基板へイオン注入を行い、腐食抑制について検討した。その結果、図11に示すように、Ptイオンを注入したFe基板上Ni-Ta-Ptスパッタ膜は、1.2V (SCE)の定電位分極試験において基板の腐食電流がさらに減少した。このことは、基板表面でのPtとFeの原子混合層が耐食性に寄与したためと考えられ、高耐食性薄膜の作製には、イオンビーム照射下での膜形成とともに、耐食性を有するイオンの基板への注入は有効であると確認された。

4. 結 言

本研究では、イオンビームスパッタ蒸着法で作製したアモルファスNi-Ta-Pt薄膜の塩水電解環境中での電極特性と、その作製のプロセスから生じる膜の空孔欠陥の抑制を目的にイオンビーム照射下での膜形成、および基板へのイオン注入を実施し、その有効性について検討した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) イオンビームスパッタ蒸着で作製したNi-Ta-Pt膜はアモルファス状態にあり、低濃度塩水(0.5mol/L NaCl)中でアノード分極すると急速に自己不動態化し、急冷合金と同等の高耐食性を示す。
- (2) これらアモルファス合金材料は、濃フッ酸中浸漬処理によりTa、Niが優先的に溶解し、有効表面積が増大するとともに、Ptが表面に濃縮する。したがって、その処理時間などを適切に調節すれば膜全部の溶出には至らず、作製したスパッタ薄膜に実用の塩素発生電極として十分な活性を付与することができる。
- (3) 膜の空孔欠陥率を減少させる手法として、イオンビーム照射下での薄膜形成は有効である。本手法の有効性は、加速イオンと蒸着原子の直接、または、間接的な種々の衝突過程により膜の欠陥回復が促進され、その結果として空孔の発生が抑えられることにあると考えられる。なお、その照射イオン種としては、

Fig. 10 The corrosion current of amorphous Ni-Ta-3Pt films deposited under irradiation of various ions.

Fig. 11 The corrosion current of amorphous Ni-Ta-3Pt films on substrates implanted with various ions.

不活性ガスよりN, Oの活性ガス種イオンのほうが有効であった。

- (4) Fe基板へPtイオンを注入することにより、イオンビーム照射下で作製したアモルファス Ni-Ta-Pt薄膜の空孔を通した基板腐食はさらに抑制される。これは、Ptを注入したことによって形成された基板表層でのPtとFeの原子混合層が、基板の耐食性向上に寄与したためと考えられる。すなわち、膜と基板との界面部での腐食反応の結果生じる密着性の低下を抑制するには、基板の耐食性を向上させる元素のイオン注入が有効であると認められた。

最後に本研究を進めるにあたり、薄膜の耐食性評価法、およびその結果についてのご討論を賜りました住友金属

工業(株)鉄鋼技術研究所 梶村治彦氏に謝意を表します。

(1992-6-29 受理)

文 献

- 1) N. Kumagai, Y. Samata, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 347 (1987)
- 2) 橋本功二; 実務表面技術, **34**, 391 (1987)
- 3) 橋本功二; 表面技術, **40**, 356 (1989)
- 4) 増本 健; アモルファス合金の基礎, p.225 (オーム社, 1986)
- 5) 梶村治彦; 腐食防食'90講演集, p.143 (1990)
- 6) イオンビーム応用技術編集委員会編; イオンビーム応用技術, p.245 (シーエムシー社, 1989)
- 7) M. Iwaki; *Nucl. Instrum. Methods*, **B37/38**, 661 (1989)
- 8) M. Satou and F. Fujimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L171 (1983)

書籍・文献案内 (2)

……洋書の専門書 (その1)

イオンビームによる表面改質に関する洋書の入門書、専門書が相次いで出版されているが、以下では筆者の手にあるものを中心として発行年順に紹介してみよう。※をつけた書籍は論文文献紹介や新刊案内などからの“再引用”であり、筆者はまだ目を通していないものである。重要な本で紹介洩れになっているものがあるかも知れない。その場合はお許し願いたい。

- [1] T. S. Sudarshan; “Surface Modification Technologies”, p.619 (Marcel Dekker, 1989)

第3章がイオンビームによる表面改質であり、テキストといった方がよいほどいいに書かれている。

- [2] J. Cuomo et al.; “Handbook of Ion Beam Processing Technology, Principles, Deposition, Film Modification and Synthesis”, p.438 (Noyes Data Corp., 1989)

- [3] F. H. Wohlbiel; “Ion Implantation 1988”, p.461

(Trans Tech, 1988)

- [4] J. F. Ziegler; “Ion Implantation : Science and Technology”, p.512 (Academic Press, 1988)
- [5] *R. H. Hochman; “Ion Implantation and Plasma Assisted Process”, p.356 (ASM Inter., 1988)
- [6] H. Ryssel and I. Ruge; “Ion Implantation”, p.459 (John Wiley Sons, 1986)
- 研究の最近の状況や問題点を知るのに最適な本である。
- [7] *M. A. Nicolet and S. T. Picraux; “Ion Mixing and Surface Layer Alloying : Recent Advance”, p.162 (Noyes Data Corp., 1985)
- [8] F. A. Smidt; “Ion Implantation for Materials Processing, Chemical Technology Review”, p.244 (Noyes Data Corp., 1984)
- [9] J. S. Williams and J. M. Poate; “Ion Implantation and Beam Processing”, p.419 (Academic Press, 1984)
- [10] O. Auciello and R. Kelly; “Ion Bombardment Modification of Surfaces : Fundamental and Application”, (Beam Modification of Metals, 1), p.466 (Elsevier, 1984)