

# スパッタリング法によるアモルファスFe-B合金薄膜の作製と透過型電子顕微鏡による構造解析

仲村 龍介<sup>1)\*</sup>・半谷 祐樹<sup>1)</sup>・石丸 学<sup>2)</sup>・和田 武<sup>3)</sup>

Preparation of Amorphous Fe-B Films by Sputtering and Their Structure Analysed by Transmission Electron Microscopy

Ryusuke NAKAMURA, Yuki HANYA, Manabu ISHIMARU and Takeshi WADA

**Synopsis** : Amorphous Fe-B thin films of the concentration range between 12 and 25 at.% B were prepared by radio frequency sputtering techniques, and their local structures were examined by transmission electron microscopy. Pair-distribution-function analyses of Fe-12, -18 and -25 at.% B for a region of 300 nm in diameter revealed a systematic trend according to the concentration; with the increase in B concentration, the intensity of the weak shoulder peak at 0.205 nm for the Fe-B pair increases whereas those of main peaks for Fe-Fe pair decrease. In electron diffraction patterns of the samples taken by a probe size of 2 nm, the specific spots of iron-borides, such as Fe<sub>3</sub>B and Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, were detected, suggesting the atomic arrangement of the compounds in the amorphous matrices.

**Key words** : amorphous Fe-B; sputtering; transmission electron microscopy; pair distribution function; nano-beam electron diffraction.

## 1. 緒言

鉄中のホウ素 (ボロン, B) は固溶度が低く, 粒界に偏析する傾向が強い。この強い粒界偏析の性質が, 鉄鋼のミクロ組織の形成に寄与し強度特性の改善をもたらす。微量添加による焼き入れ性の向上は, オーステナイト粒界に偏析したボロンが粒界エネルギーを低下させることによって, 粒界でのフェライト変態やベイナイト変態が抑制され, 粒内でのマルテンサイト変態が優先して起こるためと理解されている<sup>1-3)</sup>。また, 置換型固溶元素との複合的な効果にも関心が持たれている<sup>4-8)</sup>。Mo添加鋼での焼き入れ性の増大<sup>8)</sup>や高Cr鋼でのクリープ強度の増大<sup>7)</sup>には, 粒界に偏析したボロンによるM<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>の形成を抑制する働きが重要である。このように, ボロンの粒界における振る舞いが鉄鋼のミクロ組織と機械特性を左右する。したがって, ボロンの粒界偏析濃度といった実用的な知見を得ることや, 粒界安定化の起源を明らかにするなど, ボロンの挙動の理解に努める必要がある。

元素の粒界偏析濃度の温度依存性は, Langmuir-McLeanの式<sup>9)</sup>で記述されるように, 粒界偏析エネルギーにより決まる。実験的な研究が容易ではない粒界偏析を理解するには, モデル計算が有効である。粒界のランダム構造はアモルファス構造と類似するというAshbyら<sup>10)</sup>の仮定のもと,

Ohtani<sup>11)</sup>は粒界相の自由エネルギーにランダム構造の液相の自由エネルギーをあてはめてボロンの偏析エネルギーを計算し, 実験値との良好な一致をみた。Fe-Bアモルファス相の安定な局所構造, すなわち, 短・中距離の原子結合を実験的に精度よく求めることができれば, 粒界相の熱力学計算の精度向上に寄与できる。

Fe-B二元系合金はボロン濃度17 at.%を共晶組成とし, その周辺組成の12~28 at.%の範囲の液体を急冷するとアモルファス箔が得られる。良好な軟磁性特性を示す基本組成としての重要性も重なり, アモルファス金属のモデル材料として構造に関する研究はこれまでに多数なされてきた。X線<sup>12-14)</sup>, 中性子線<sup>15-17)</sup>および電子線<sup>18,19)</sup>をプローブとした二体分布解析や, メスバウアー分光法<sup>20,21)</sup>により短距離結合を解析した例が数多くある。単ロール液体急冷法では, 冷却速度は $10^4 \sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$ となる<sup>22)</sup>。この方法では, 一般的に数十ミクロンほどの厚さの試料が得られるが, 試料の組成や構造を決める因子として重要な冷却速度を試料全体に渡って均一に制御するのは容易ではない<sup>23,24)</sup>。一方, スパッタリング法や蒸着法などの気相法による薄膜作製法では, 冷却速度は $10^9 \text{ K s}^{-1}$ 以上となる<sup>24)</sup>。スパッタリング法では成膜速度と基板温度が制御しやすく, 得られる薄膜の組成や構造の再現性が高いという利点がある。気相法で作製した数十nmほどの厚さのアモルファス薄膜試料に対

2019年3月29日受付 2019年5月23日受理 (Received on Mar. 29, 2019; Accepted on May 23, 2019)

1) 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野 (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Naka-ku Sakai Osaka 599-8531)

2) 九州工業大学大学院工学府物質工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology)

3) 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)

\* Corresponding author : E-mail : nakamura@mtr.osakafu-u.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-032>

して、短距離から中距離の原子相関を解析することによって、間接的ではあるが、擬似的な粒界におけるボロン周辺の原子配列を知ることができる。

電子線をプローブとすれば、電子回折パターンを解析して二体分布関数が得られるだけでなく、同一の観察領域から高分解能の実像を得ることもできる。さらに、放射光X線をプローブとすると、数nmほどの長距離の原子相関を高い分解能で観測することが可能である<sup>25)</sup>。電子回折法によりアモルファス金属における短距離の詳細な構造が明らかになり<sup>26,27)</sup>、最近接距離を越える範囲での原子相関の情報を得ることが次なる課題と言われる中で<sup>28)</sup>、放射光X線による解析は有力な手法となることが期待される。

著者らは、スパッタリングで共晶組成付近のアモルファス薄膜を作製し、電子線および放射光X線を用いて短・中距離の原子相関を明らかにする研究を進めている。スパッタリングによる共晶組成付近のFe-B薄膜の作製例はあるが<sup>29)</sup>、ターゲット組成やスパッタリング条件に応じてどのようなアモルファス構造が得られるかといった詳細な研究はない。そこで、共晶組成のFe-B合金をターゲットとして、亜共晶、共晶および過共晶の薄膜作製を試みた。さらに、作製したFe-B合金のアモルファス薄膜に対して、透過型電子顕微鏡を用いた電子回折法により、二体分布関数を求めた。また、局所領域の構造解析のため、ナノビーム電子回折法により、薄膜中の結晶クラスターを観察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

高周波スパッタリング装置を用いてアモルファスFe-B薄膜を作製した。純鉄(純度99.99%)と純ボロン(99.9%)をアーク溶解して直径約100 mm、厚さ約10 mmのFe-18 at.%B合金鋳塊を作製した。合金片の鉄およびボロン濃度は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP発光分析)により評価した値である。また、高周波燃焼-赤外線吸収法により炭素を、不活性ガス融解法により窒素と酸素の濃度を分析したところ、いずれも0.1 at.%以下であった。鋳塊から切り出した厚さ2 mmの円板をターゲットとした。基板には直径25 mm、厚さ15  $\mu\text{m}$ のポリカーボネート膜(野村マイクロ・サイエンス株式会社)と石英基板を用いた。チャンバー内を $4 \times 10^{-5}$  Paまで排気し、液体窒素を導入して冷却面を設け残留ガスを吸着した。その後、アルゴンガス(純度99.999%)を導入し、圧力を0.7 Paに保った。高周波電力を50 Wとし、成膜中の基板温度を室温に保持した。成膜前に放電の安定化とターゲット表面のクリーニングのため、ターゲットと基板間にシャッターを設けた状態で5分間の予備スパッタリングを行った。実験結果で述べるように、ターゲットの濃度(18 at.%B)よりも薄膜のボロン濃度は数%高くなる。それを考慮して、Fe-B合金ター

ゲットの表面に純鉄(99.99%)の板(10 mm  $\times$  10 mm)を置いてスパッタリングし、薄膜の濃度を調整した。

全自動水平型多目的X線回折装置(リガクSmartLab)を用いて、ガラス基板に堆積した薄膜から反射X線プロファイルを測定した。線源をCu、加速電圧を45 kV、入射光学系をスリットコリメーション、 $2\theta$ の測定範囲を $0.2^\circ$ から $10^\circ$ とした。薄膜総合解析ソフトウェア(リガクGlobal Fit)を用いて、得られたプロファイルに一致するような密度、膜厚および表面粗さを有する薄膜モデルをあてはめて、3つのパラメータを決めた。

ICP発光分光法により薄膜の組成分析を行った。ポリカーボネート基板に膜厚90 nmの薄膜を堆積させたものを試料とした。Fe-B薄膜の重量はおおよそ0.3 mgである。分解容器に試料、フッ酸、硝酸を入れて密封し、マイクロ波を照射してポリカーボネート基板と薄膜を加熱溶解後、超純水で定容を行い検液とした。検液を霧状にしてプラズマに導入し、FeとBを定量分析した。

### 2.2 透過型電子顕微鏡による解析

膜厚30 nmの薄膜を堆積したポリカーボネート基板をCuメッシュの上ののせた。上から薄膜、基板、メッシュの順にした状態で、ジクロロメタンを滴下して基板を溶かし、薄膜をメッシュに支持した。これをジクロロメタンに浸し、残存している基板を完全に溶かしてTEM観察用の試料とした。

透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-3000F)を用いて暗視野像および電子回折パターンをイメージングプレート(IP)に撮影した。電子の加速電圧は300 kVとし、ビーム直径は300 nmとした。電子回折パターンの強度を読み込み、散乱ベクトル $Q$ ( $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ )と回折強度 $I(Q)$ のプロファイルに変換した。これからバックグラウンドの処理を行って還元干渉関数 $Q_i(Q)$ を求め、これをフーリエ変換して二体分布関数 $g(r)$ を得た<sup>30,31)</sup>。

また、直径を2 nm程度に絞った電子線を走査して、電子回折パターンの連続画像を取得するナノビーム電子回折法により、局所領域の構造を解析した。収束絞りを最小の10  $\mu\text{m}$ とし、画像取得時間(観察領域への電子照射時間)は約0.03 sである。

なお、試料への電子照射による表面の汚染を防止するために、試料ホルダー近傍に液体窒素トラップを設けた状態ですべての観察を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ターゲットと薄膜の濃度の関係

Fe-18 at.%B合金をターゲットとしてスパッタリングすると、得られる薄膜のボロン濃度は25 at.%となった。濃度の誤差は $\pm 1\%$ 以内である。それを考慮して、Fe-B合金ターゲットの表面に純鉄の板を置いてスパッタリングし、

薄膜の濃度を調整した。合金と鉄板の面積比から換算したターゲットのB濃度と得られた薄膜のB濃度の分析値の関係をFig.1に示す。ターゲットのB濃度が低くなる、すなわち、純鉄の板の面積比が大きくなると、ターゲットと薄膜の組成の差が小さくなる。これは純鉄のスパッタ堆積速度 ( $4 \text{ nm min}^{-1}$ ) がFe-18 at.%B合金のスパッタ速度 ( $1.5 \text{ nm min}^{-1}$ ) よりも高いためである。設定した面積比の範囲では、ターゲット濃度と薄膜の濃度は概ね直線的な関係となった。亜共晶 (12 at.%B)、共晶 (18 at.%B)、過共晶 (25 at.%B) の三組成の薄膜に対して、TEMによる解析を行った。

### 3・2 暗視野像

亜共晶 (12 at.%B)、共晶 (18 at.%B)、過共晶 (25 at.%B) の三組成の薄膜から撮影した電子回折パターンをFig.2に示す。B濃度が高くなるとハローリングの強度が弱くなる。亜共晶 (a) と過共晶 (c) を比べるとその違いは明瞭である。第一ハローリングに対物絞り位置を合わせて撮影した暗視野像をFig.3に示す。輝点の分布は3つの試料で違いはない。また、輝点の大きさに際立ったものはなく、暗視野像の分解能ではナノ結晶と認識できるものは見られない。高分解能像の観察も行ってみたところ、試料によっては格子縞が観察された。ただし、画像の質が不十分であるため、膜厚のより薄い試料での観察が必要である。

### 3・3 二体分布関数

Fig.2に示した回折像の読み込みデータを、Fig.4 (a) の還元干渉関数  $Q_i(Q)$  に変換した。 $Q=200 \text{ (nm)}^{-1}$  まで十分な強度振動が見られ、高精度な解析が可能であることが示唆される。 $Q_i(Q)$  の強度振幅はB濃度が高いほど小さくなり、電子回折パターンの結果と一致する。還元干渉関数をフーリエ変換して二体分布関数 (Fig.4 (b)) を求めた。

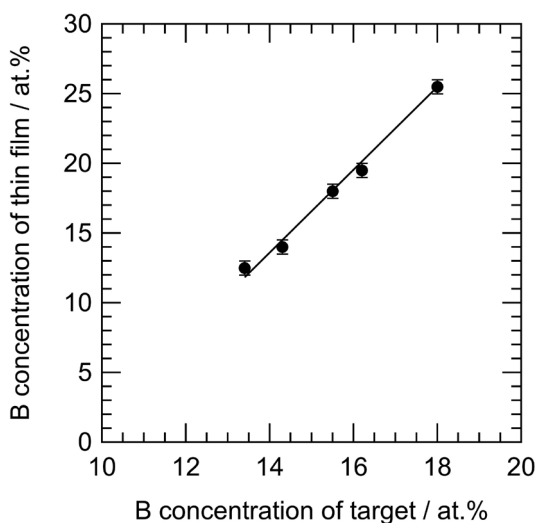


Fig. 1. Relationship between boron concentration of target and of thin film. The target concentration was converted by the areal ratio of Fe sheets, put on a Fe-18 at.%B disc, to the alloy disc.

0.26 nm, 0.42 nm, 0.51 nm, 0.65 nm付近に主要な四つの強度ピークが現れる。これらはFe-Fe結合に由来するものである。Fe-BやFe-Nb-Bの急冷凝固リボンから電子線<sup>18,19)</sup>、X線<sup>12-14)</sup>、中性子線<sup>15-17)</sup>をプローブとして解析された二体分布関数とよく一致する。亜共晶から過共晶へとB濃度が増加すると、主要なピークの強度は低下する傾向がある。こ

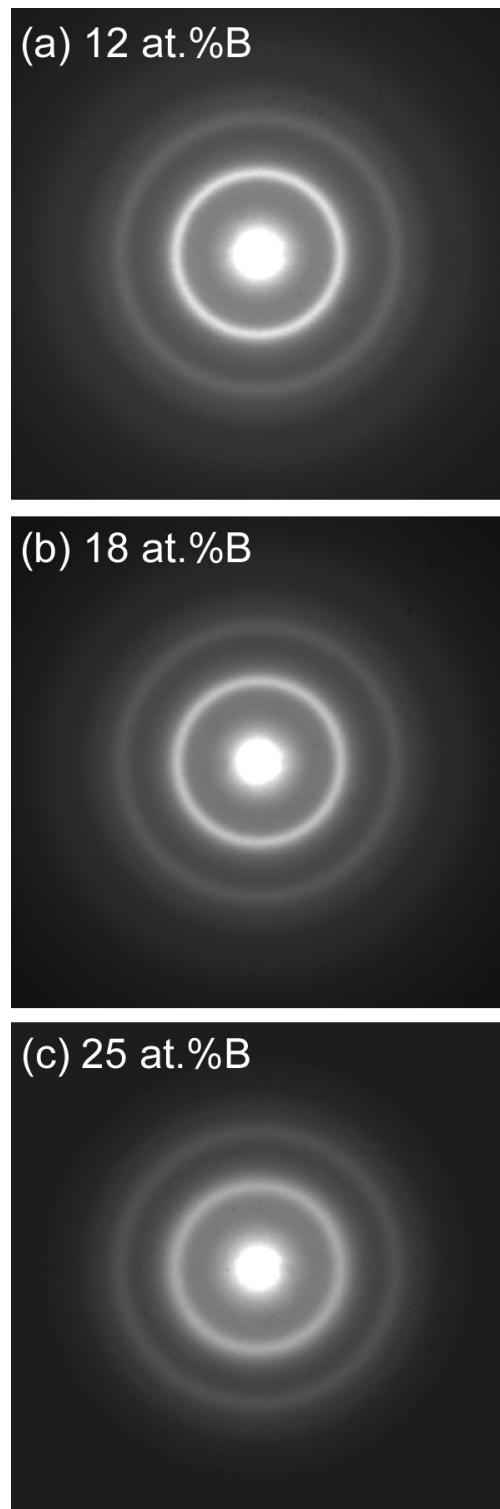


Fig. 2. Electron diffraction patterns of amorphous Fe-B films prepared by sputtering: (a) 12, (b) 18 and (c) 25 at.%B.



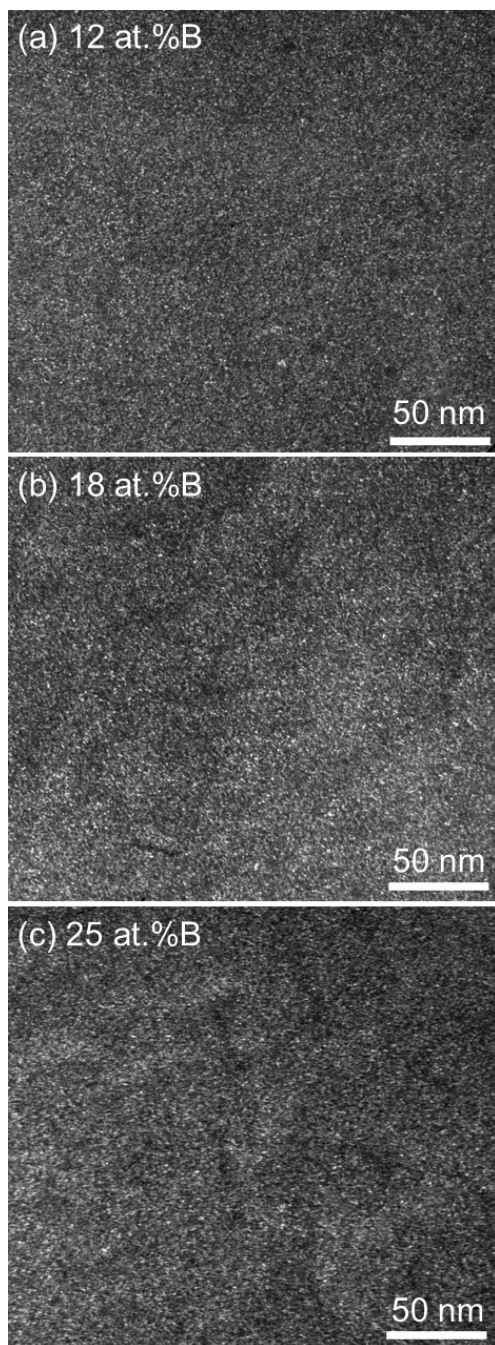


Fig. 3. Dark field images of amorphous Fe-B films prepared by sputtering: (a) 12 at.%B, (b) 18 at.%B and (c) 25 at.%B.

れは、B濃度の増加 (Fe濃度の減少) に伴いFe-Fe結合の数が減少することによるものである。一方、第一ピークの短距離側の肩部、すなわち、0.205 nm付近の相関はFe-B結合に相当し、B濃度の増加に伴いその強度は上がる。これはボロンの濃度に応じた系統的な違いと言える。

また、亜共晶と共晶のピーク位置はほぼ一致しているのに対し、過共晶では、0.42 nm付近の第二ピークと0.65 nmの第四ピークの位置が低距離側に移動する。Fig.4 (b) の二体分布関数は、Fe-Fe、Fe-BおよびB-Bの結合分布の重ね合わせを表すものである。Hamada and Fujita<sup>32)</sup> は、ランダム構造の母相にbcc構造のFeおよびFe<sub>3</sub>B化合物のクラス

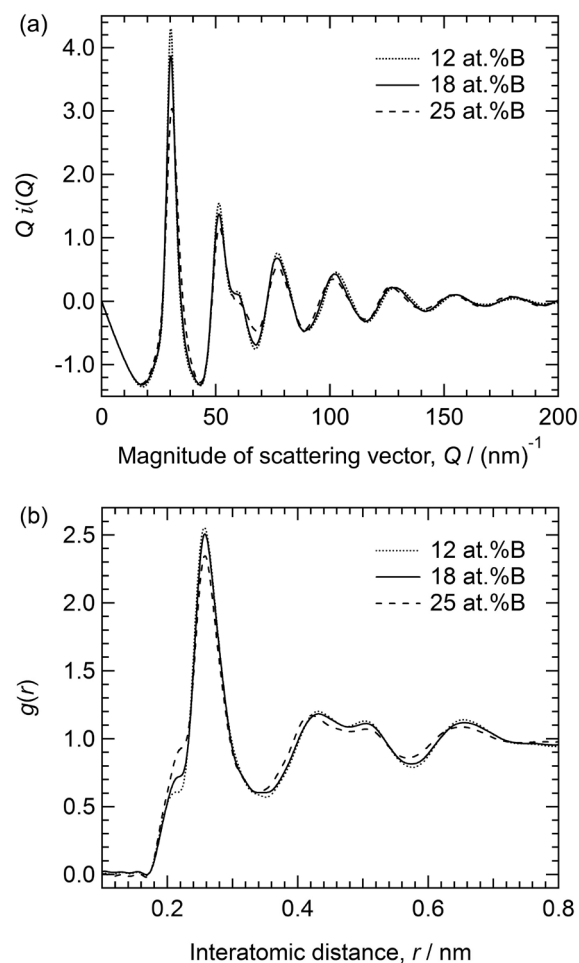


Fig. 4. (a) Reduced interference function,  $Q_i(Q)$ , and (b) pair distribution function,  $g(r)$ , of amorphous Fe-B films prepared by sputtering. The dotted, solid and broken lines correspond to 12, 18 and 25 at. % B, respectively.

ターが埋め込まれたモデルを仮定し、二体分布関数を計算した。Fe-Bの平均結合長を0.205 nmとすると、0.44 nm付近のピークトップ位置はB濃度の増加により短距離に移動するが、0.214 nmとするとピーク位置はBの濃度によらず一致する。つまり、Fe-Bの結合が特に0.44 nm付近の第二ピーク位置に影響する。本実験の結果は、Fe-B結合長さが短い場合の彼らの計算結果と合っている。

### 3・4 ナノビーム電子回折

Fig.5 (a) と5 (b) は18 at.%Bからのナノビーム回折像の例である。リング状のパターンはFig.2のハロー図形における第一リングに相当し、bcc構造のFeの{110}回折 (面間隔0.202 nm) に相当する。この位置には、矢印 (▼) で示すように頻繁に斑点が現れる。また、準安定相のFe<sub>3</sub>B (Fe<sub>3</sub>C型) の{220}、Fe<sub>3</sub>B (Ni<sub>3</sub>P型) の{321} および {231} やFe<sub>23</sub>B<sub>6</sub> (Cr<sub>23</sub>N<sub>6</sub>型) の{333} からの回折位置にも相当する。このリング状のパターンの内側に、矢印 (→) で示す、第一リングに近いAと透過ビームスポットに近いBの位置に時々斑点が現れた。AおよびBは、それぞれ面間隔が0.24 nmと0.32 nmの回折が現れる位置にあたる。これら

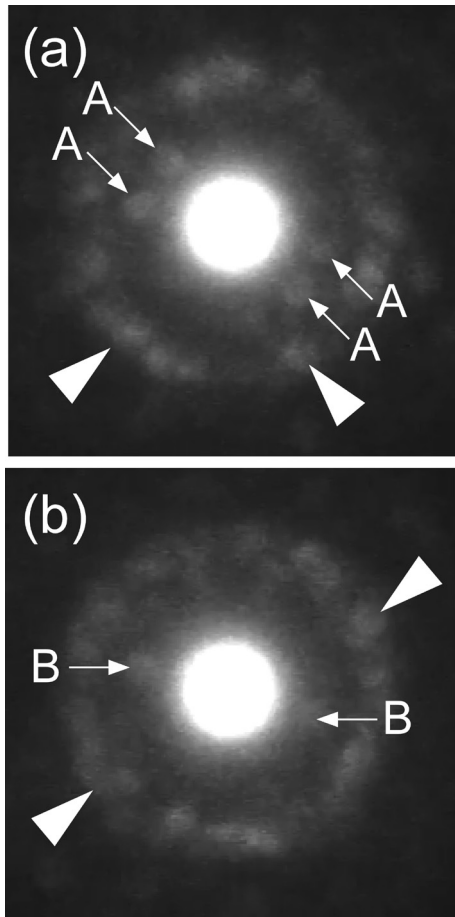


Fig. 5. Typical examples of nano-beam electron diffraction patterns taken from an amorphous Fe-18 at. % B film. Marks (▼) correspond to the position of the {110} interplanar distance, 0.202 nm, of bcc Fe. The spots, shown as A and B, are located at the positions of the interplanar distance, 0.24 nm and 0.32 nm, respectively.

はbcc構造のFeでは説明できず、準安定相の $\text{Fe}_3\text{B}$ または $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ に固有のものである。Aの位置の斑点は、液体急冷したアモルファス $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ リボンのナノビーム回折像でも検出されている<sup>18)</sup>。同様の斑点は、亜共晶と過共晶の試料でも観察された。ボロンの濃度に依らず、スパッタリングで作製したアモルファスFe-B薄膜には、bcc構造のFeと準安定相の $\text{Fe}_3\text{B}$ または $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ に類する結晶クラスターが存在する。

#### 4. 結言

スパッタリング法により亜共晶、共晶および過共晶のアモルファスFe-B薄膜を作製する手法を確立した。ボロン濃度に応じて二体分布関数のピーク強度やピーク位置に系統的な違いが見られた。ナノビーム電子回折パターンには、準安定化合物相の結晶クラスターからの回折斑点が現れた。現在、スパッタリングで作製した同じ濃度の薄膜試料に対して、放射光X線の透過回折図形の測定を試みている。アモルファスの薄膜試料からシグナルを得るのが不利

であるのは宿命的で、これまでに放射光X線での解析例はない。しかしながら、我々の予備実験では、試行錯誤を経て、電子線による解析と同等の二体分布関数が得られている。その結果を含めた続報を待たれたい。

#### 謝辞

本研究は第25回日本鉄鋼協会研究振興助成および池谷科学技術振興財団(平成28年度)の一環として行われたものである。

#### 文 献

- 1) C.R.Simcoe, A.R.Elsea and G.K.Manning: *JOM*, **7**(1955), 193.
- 2) M.Ueno and T.Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13**(1973), 210.
- 3) J.E.Morrall and T.B.Cameron: *Metall. Trans. A*, **8**(1977), 1817.
- 4) M.Ueno and K.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 1073 (in Japanese).
- 5) J.Haga, N.Mizui, T.Nagamichi and A.Okamoto: *ISIJ Int.*, **38**(1998), 580.
- 6) J.Haga, H.Sawada and K.Ushioda: *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), 221 (in Japanese).
- 7) J.Hald and L.Korcakova: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 420.
- 8) J.Takahashi, K.Ishikawa, K.Kawakami, M.Fujioka and N.Kubota: *Acta Mater.*, **133**(2017), 41.
- 9) D.McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, London, (1957), 116.
- 10) M.F.Ashby, F.Spaepen and S.Williams: *Acta Metall.*, **26**(1978), 1647.
- 11) H.Ohtani: Proc. 3rd Int. Symp. on Steel Science, ISIJ, Tokyo, (2012), 99.
- 12) Y.Waseda and H.S.Chen: *Phys. Status Solidi A*, **49**(1978), 387.
- 13) R.Babilas, L.Hawelek and A.Burian: *J. Solid State Chem.*, **219**(2013), 179.
- 14) I.Kaban, P.Jovari, A.Waske, M.Stoica, J.Bednarcik, B.Beuneu, N.Mattern and J.Eckert: *J. Alloy. Compd.*, **586**(2014), S189.
- 15) T.Fukunaga, M.Misawa, K.Fukamichi, T.Masumoto and K.Suzuki: *Rapidly Quenched Metals III, Vol.II*, ed. by B.Cantor, The Metals Society, London, (1978), 325.
- 16) E.Nold, H.Lamparter, H.Olbrich, G.Rainer-Harbach and S.Steeb: *Z. Naturforsch. A*, **36**(1981), 1032.
- 17) V.Y.Kazimirov, D.Louca, V.Ponnambalam, S.J.Poon and T.Proffen: *Phys. Rev. B*, **72**(2005), 054207.
- 18) T.Hanada, Y.Hirotsu and T.Ohkubo: *Mater. Trans.*, **45**(2004), 1194.
- 19) A.Hirata, Y.Hirotsu and E.Matsubara: *Mater. Trans.*, **46**(2005), 2781.
- 20) T.Kemeny, I.Vincze, B.Fogarassy and S.Aracs: *Phys. Rev. B*, **20**(1979), 476.
- 21) R.Oshima and F.E.Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 1.
- 22) T.Masumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **24**(1984), 739 (in Japanese).
- 23) Y.Hirotsu: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27**(1988), 714 (in Japanese).
- 24) S.R.Elliot: *Physics of Amorphous Materials*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1990), 8.
- 25) H.Kim, K.Sakaki, H.Ogawa, Y.Nakamura, J.Nakamura, E.Akiba, A.Machida, T.Watanuki and T.Proffen: *J. Phys. Chem. C*, **117**(2013), 26543.
- 26) A.Hirata, P.Guan, T.Fujita, Y.Hirotsu, A.Inoue, A.R.Yavari, T.Sakurai and M.Chen: *Nat. Mater.*, **10**(2011), 28.
- 27) A.Hirata and M.Chen: *Materia Jpn.*, **55**(2016), 8 (in Japanese).
- 28) A.Hirata: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 1047.
- 29) H.-S.Shin, J.-W.Hong, T.Jang, E.-P.Yoon, I.Kim, G.-Y.Yeum and J.-W.Park: *Vacuum*, **67**(2002), 185.
- 30) T.Ohkubo and Y.Hirotsu: *Phys. Rev. B*, **67**(2003), 094201.
- 31) M.Ishimaru: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **250**(2006), 309.
- 32) T.Hamada and F.E.Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 249.