

(論文)

銀薄膜の耐食性に及ぼす合金元素添加効果

Adding Metal Elements to Improve the Corrosion Resistance of Silver-based Thin Films



大西 隆*(工博)
Dr. Takashi Onishi



佐藤俊樹*
Toshiki Satou



中井淳一*(工博)
Dr. Junichi Nakai



田内裕基*
Yuki Tauchi



高木勝寿*
Katsutoshi Takagi



藤井秀夫**
Hideo Fujii

The effect of adding metal elements to sputter-deposited Ag films was investigated in order to improve corrosion resistance in electric devices. Adding Zn or Sn, it was confirmed through XPS surface analysis, suppressed the sulfuration of Ag films. This was because the Zn or Sn was concentrated and formed a protective oxide film on the Ag surface. Adding Au also suppressed the deterioration of Ag films in NaCl aqueous solutions, because Au inhibited the absorption of Cl⁻ or the formation of AgCl on the Ag surface. These positive results suggest that Ag alloy films characterized by excellent corrosion resistance should be developed through the use of intricate alloy designs.

まえがき = Ag 及び Ag 合金は古くから知られている金属であるが、「耐食性」・「凝集性」・「密着性」・「イオンマイグレーション性」などの信頼性に関する課題を多く抱えることから、電子デバイスにおいての機能性薄膜材料としての使用例は少ない¹⁾²⁾。しかしながら、Ag 薄膜は光の反射率が可視領域全体にわたって最も高く、熱伝導率が低いなどほかの材料に替えがたい特長を有しているため、光ディスクなどでは従来から反射膜として使用されている。光ディスクには再生専用型、追記型、相変化型(繰返し記録・再生可能型)といった種類があるが³⁾、なかでも追記型光ディスクである CD-R では色素層上での反射率を向上させる目的で純 Ag 薄膜が反射層に使用されており、最近では高容量の DVD-R でも反射層に Ag 系薄膜を使用することが検討されている⁴⁾。

Ag 系薄膜を追記型光ディスクの反射膜に応用するためには、「高反射率」と「高耐食性」の両立がポイントになり、ディスクの信頼性を確保するためには、反射率を低下させることなく耐食性をより向上させた薄膜材料を実現させる必要がある。本稿では、上記反射層に適した Ag 合金薄膜に対する開発の一環として、Ag 薄膜の合金化による耐食性向上効果について研究した結果を報告する。

1. 実験方法

Ag 薄膜は自社製の溶製ターゲットまたはモザイク状ターゲットを使用し、DC マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に形成した。Ag 薄膜試料の膜厚は主に 100 nm とし、自然電位測定・分極試験には膜厚 500 nm の試料を用いた。試料の合金組成は誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP) により分析した。

Ag 薄膜の耐食性試験として、湿潤試験、硫化試験、

NaCl 水溶液中での浸漬試験を実施した。湿潤試験は 80・90%RH の環境下、硫化試験は大気に 200 ppm の H₂S を混合した雰囲気中で、50・100%RH にて実施した。Ag の硫化は湿度により加速されることから⁵⁾、硫化試験では雰囲気飽和まで加湿した。NaCl 水溶液中での浸漬試験では、1.0M の NaCl 水溶液中に Ag 薄膜試料を室温にて所定時間浸漬し、浸漬前後の Ag 薄膜に対する反射率変化量(波長 800 nm)から耐食性を評価した。

試験後の一部試料表面を X 線光電子分光法 (XPS) により解析した。スペクトルの測定にはパーキンエルマー社製 PHI5400 型 X 線光電子分光装置を使用し、Ar⁺ でスパッタエッチしながら表面から深さ方向に分析した。

Ag 薄膜の自然電位測定・分極試験は、ガラス基板上に形成した Ag 薄膜にリード線を取付け、一定面積の薄膜表面以外の部分をマスキングした電極試料を用い、室温にて実施した。電極試料を所定の電解液に浸漬させ、10 min 経過後の電位を自然電位とした。自然電位測定後、ポテンシオスタットを用いて電極試料をカソード側及びアノード側に掃引速度 60 mV/min で分極させ、分極曲線を求めた。電解液には濃度の異なる NaCl または Na₂SO₄ 水溶液を用い、あらかじめ Ar ガスにより 1 h 以上脱気して使用した。参照電極には飽和カロメル電極を用いた。

2. 実験結果及び考察

2.1 Ag 薄膜の耐食性

Ag は通常の酸化に対する耐性は比較的強いが、硫化に対する耐性は弱い。図 1 は各種金属元素に対する酸化物形成反応と硫化物形成反応の標準生成自由エネルギーの関係をグラフにまとめたものである。標準生成自由エネルギー変化の値は熱力学計算ソフトウェア:MALT2 のデータベースを使用した。自由エネルギー変化: G の値が負の

*技術開発本部・材料研究所 ** ㈱コベルコ科研

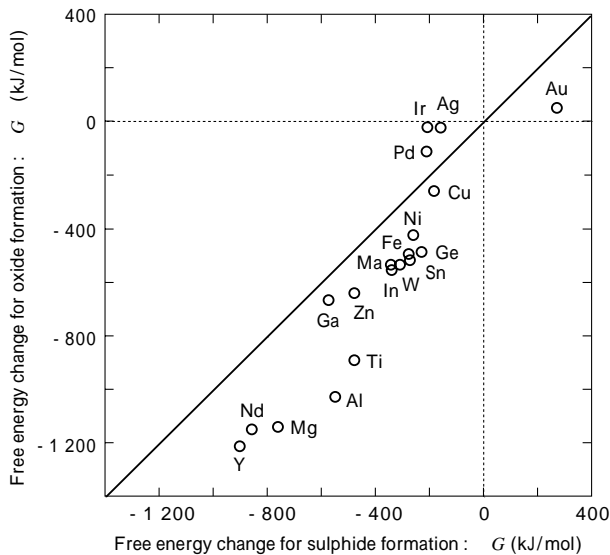


図1 熱力学計算より求めた各種元素の酸化物・硫化物生成自由エネルギーの関係
 Fig. 1 Relationship between free energy changes for sulphide and oxide formation calculated by thermodynamics

場合に生成反応が進むことから、グラフの第1象限にある元素は酸化物形成反応も硫化物形成反応も生じないことになるが、これに該当する元素はAu以外にない。そのほかの金属元素は全てグラフの第3象限にあり、酸化物や硫化物を形成する可能性がある。自由エネルギー変化：Gの値が負で大きいほど生成反応は起こりやすいことから、図1に示す傾き：1の直線に対して右下の領域にある元素は酸化物形成反応をおこしやすく、左上の領域にある元素は硫化物形成反応をおこしやすいといえる。大部分の金属元素は右下の領域にあり、酸化物形成反応が優先的におこるが、Ag, Ir, Pdは左上の領域にあり、硫化物形成反応が優先的におこる。したがって、Agの耐食性に関しては硫化物の課題を解決することが重要となる。

2.2 Ag 薄膜の耐酸化性、耐硫化性

図2には各種Ag合金薄膜の初期反射率を示す。合金元素添加量がゼロの薄膜(すなわち純Ag薄膜)では、98%の高い反射率を示すが、合金元素を添加していくと、反射率は減少していく傾向にある。この現象は合金化によりAgの自由電子が減少することによって考えられるが、反射率低下に及ぼす寄与は合金として添加する元素種によって異なる。Pt, Ti, Znなどの添加がAgの反射率を大きく低下させるのに対して、Au, Cuなどは合金元素として添加しても反射率をほとんど低下させず、純Agが持つ高反射特性を維持する。

図3には48h湿潤試験を行った後の各種Ag合金薄膜の反射率減少量を示す。湿潤試験による反射率低下は、表面の酸化物形成や酸化による表面性状の変化で光の散乱が増加するためであり、反射率の減少量が少ないほど耐酸化性に優れているといえる。湿潤試験後の反射率減少量は純Agでも4%程度と少なく、Ag薄膜は酸化に対しては高い耐性を有していることがわかる。

図4にはAg-Cu系, Ag-Au系合金薄膜の湿潤試験後の反射率減少量を詳細に調べた結果を示す。Ag-Cu系合金

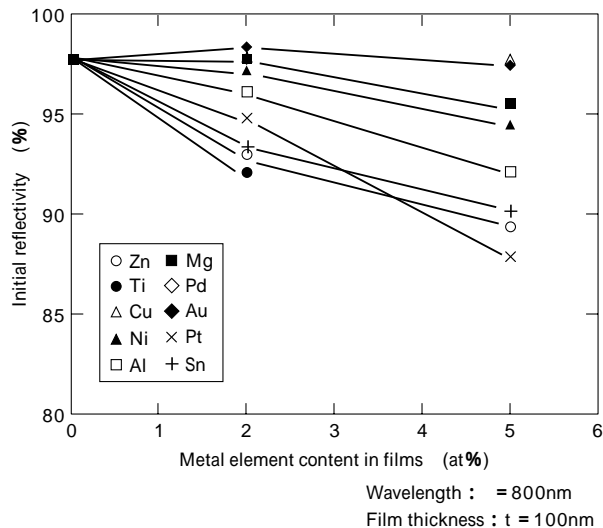


図2 各種Ag合金薄膜の初期反射率
 Fig. 2 Initial reflectivity of Ag alloy films

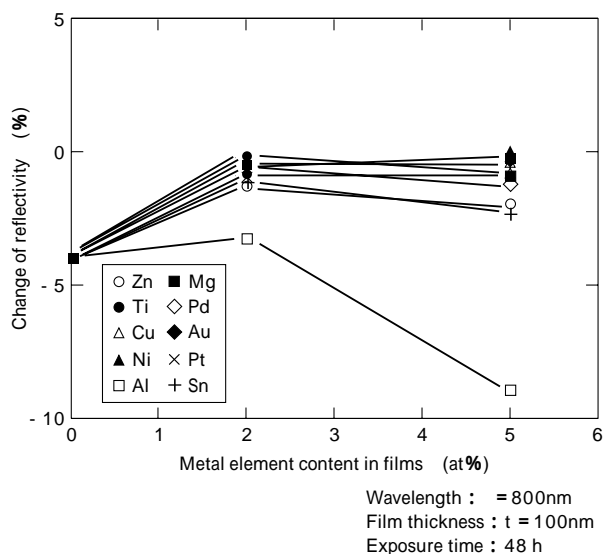


図3 各種Ag合金薄膜の湿潤試験による反射率変化
 Fig. 3 Reflectivity change of various kind of Ag alloy films after humidity tests

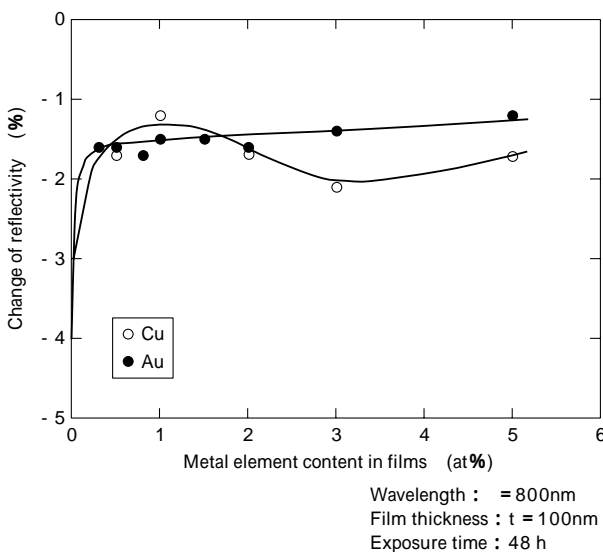


図4 Ag-Cu, Ag-Au系合金薄膜の湿潤試験による反射率変化
 Fig. 4 Reflectivity change of Ag-Cu and Ag-Au alloy films after humidity tests

薄膜では0.3 ~ 1.0at%の組成域で最大反射率が得られ、0.5 ~ 1.5at%の組成域で耐酸化性が最も優れる。Ag-Au系合金薄膜では0.6 ~ 1.4at%の組成域で最大反射率が得られ、Au添加量の増加に伴い、耐酸化性は徐々に向上していく。これらの合金系では合金元素を0.3 ~ 0.5at%添加することで純Agをはるかにしのぐ高耐酸化性が得られ、高反射特性も維持できることがわかる。

図5には各種Ag合金薄膜に対して48h硫化試験を行った際の反射率減少量を示す。硫化試験による反射率低下は、表面の硫化物形成による黒化が原因であり、反射率の減少量が少ないほど耐硫化性に優れているといえる。硫化試験では酸化試験に比較して反射率の減少量は大きくなり、純Agでは約90%も反射率が低減する。このことから、Ag薄膜の耐硫化性は著しく低いことがわかる。

耐硫化性は合金元素の添加によって改善される傾向にあるが、その改善効果は添加する合金元素の種類によ

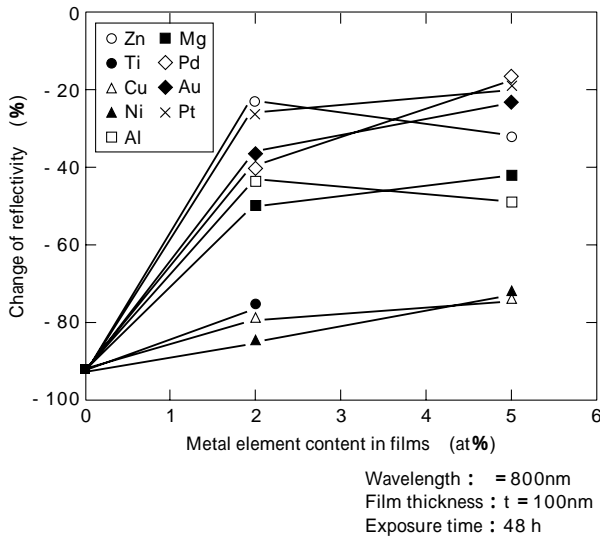


図5 各種Ag合金薄膜の硫化試験による反射率変化
Fig. 5 Reflectivity change of various kind of Ag alloy films after sulfuration tests

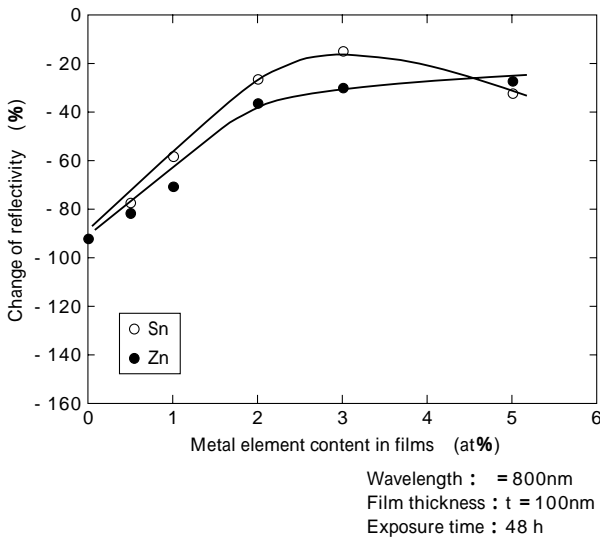


図6 Ag-Sn, Ag-Zn系合金薄膜の硫化試験による反射率変化
Fig. 6 Reflectivity change of Ag-Sn and Ag-Zn alloy films after sulfuration tests

て大きく異なる。図6に示すように、Zn, Sn添加は改善効果が特に大きい。Ag-Zn系, Ag-Sn系合金薄膜とも、Zn, Snの添加量を増加させると、初期反射率は減少するが、反射率低下量も減少し、耐硫化性は向上する。なお、Zn, Sn添加量が2.0at%以上では反射率低下量は飽和する傾向を示し、2.0at%程度の少量添加で十分な耐硫化性が確保できる。

Ag薄膜の耐硫化性向上にはZn, Sn添加が有効であることが明らかになったが、この原因を調べるためにこれら試料の表面状態をXPSにより解析した。図7に硫化試験後の純Ag薄膜とAg-Sn系合金薄膜に対する構成元素

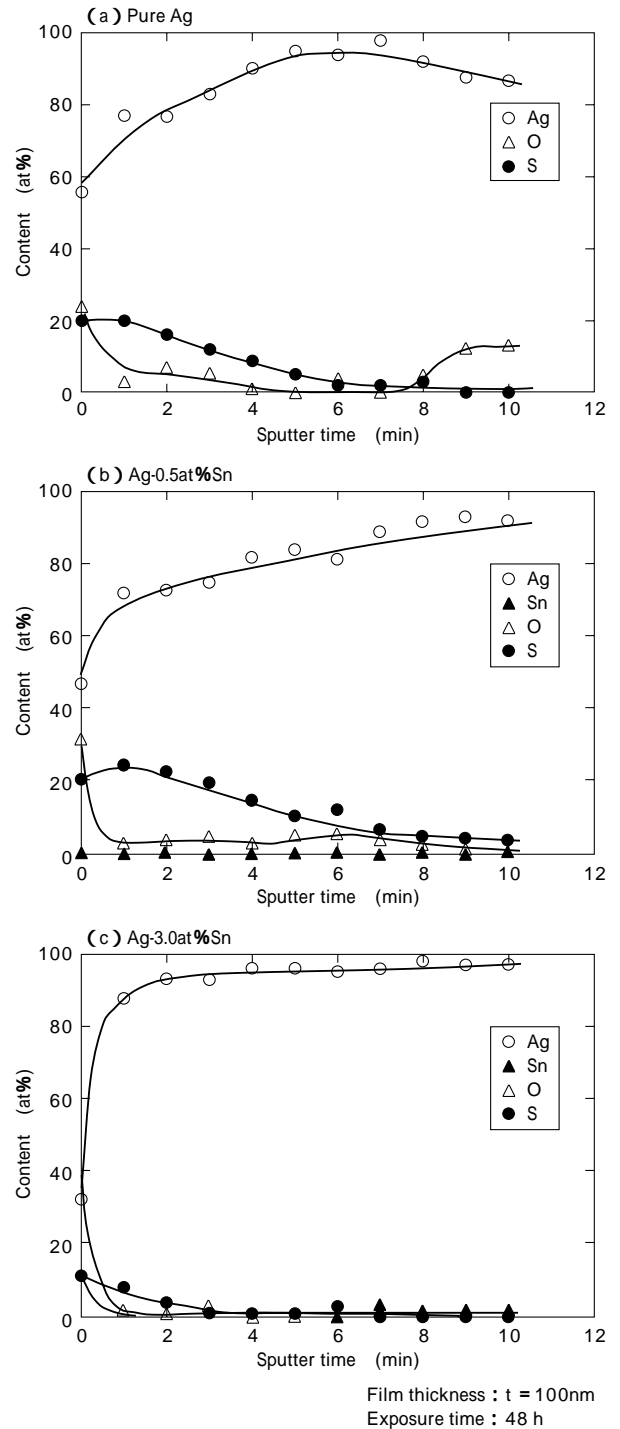


図7 耐硫化性試験後のAg薄膜における構成元素のXPSデプスプロファイル

Fig. 7 XPS depth profiles for constituent elements in Ag films after sulfuration tests

の深さ方向濃度プロファイルを示す。

耐硫化性に劣る純Ag薄膜では、Sの表面からの侵入が深い。大部分のAgは金属状態で存在するが、Sは硫化物(S²⁻)として存在しており、Sの侵入に相当する分のAgはAgSとなっていることが状態分析により確認された。

これに対して、耐硫化性に優れるAg-3.0at%Sn合金薄膜では、Sの表面からの侵入が浅い。Agは最表面のみ硫化しているが、薄膜内部では金属状態で存在する。合金元素であるSnは表面濃化しており、最表面のみ酸化状態で存在し、薄膜内部では金属状態で存在する。またSnは硫化していないことが状態分析により確認されている。Ag-Sn系薄膜ではSn添加量が多い試料ほど、Sの表面からの侵入量は少なくなり、表面酸化皮膜:SnO₂は薄くなる。なお、全ての試料で表面近傍に酸素の濃化が認められるが、これは硫化反応の際に取込まれた水分によるものと考えられる。

以上の結果から、Ag-Sn系合金薄膜では表面にSnが偏析・濃化し、SnO₂の皮膜が形成され、この皮膜がS原子とAg原子との反応のバリアとなり、耐硫化性が向上すると考えられる⁶⁾。耐硫化性に優れるAg-Zn系薄膜⁷⁾でも同様の表面状態をとることが確認されており、耐硫化性に優れるAg薄膜では、表面に合金元素の酸化皮膜が形成されることでSとAgの反応を抑え、耐硫化性を向上させていると推察できる。

2.3 Ag薄膜のNaCl水溶液中での劣化

前述したようにAg薄膜の酸化耐性は比較的強い。したがって高温高湿試験や純水中での浸漬試験では高い耐食性を示す。ところが、NaCl水溶液中では著しく劣化し、反射率低下や膜はがれを生じる。

図8には一例として、AgにZn、Cu、Auをそれぞれ添加した合金薄膜を5%NaCl水溶液中に6h浸漬した際の反射率の変化量(減少量)を示す。合金元素を添加しない純Ag薄膜では反射率は80%程度も低下し、NaCl水溶液中での耐食性は耐硫化性と同等に低いことがわかる。NaCl水溶液中での劣化はCu、Znの添加による合金化では改善できないが、Auを添加することで著しく改善され、0.5at%程度の少量添加でも十分な耐食性が確保される。

この劣化改善に対する合金元素の添加効果を詳細に調べた結果、Au、Pd、Ptなどの貴金属添加が有効との知見がえられている。Ag薄膜のNaCl水溶液中での劣化は水溶液中の塩化物イオンが関与した特異な現象であると考えられることから、この劣化の原因について調べた。

対象材として、NaCl水溶液中での耐食性に劣る純Ag

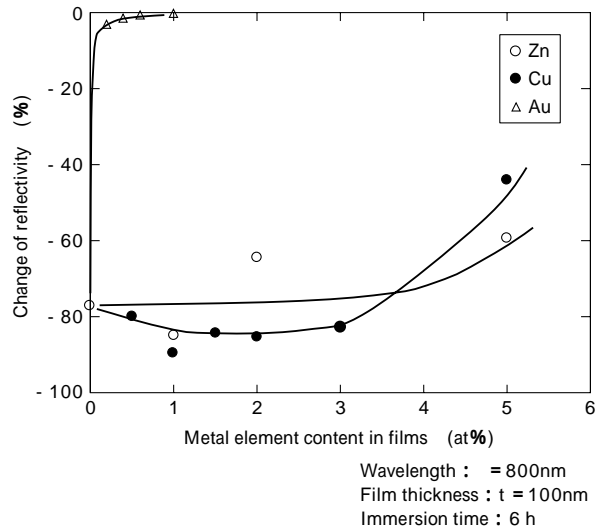


図8 Ag合金薄膜の1.0M NaCl浸漬試験による反射率変化
Fig. 8 Reflectivity change of Ag alloy films after immersion tests in 1.0 M NaCl aqueous solutions

及びAg-1.0at%Cu合金薄膜、耐食性に優れるAg-1.0at%Au合金薄膜を用い、まずこれらAg薄膜の劣化挙動を調べた。ガラス基板上に形成したこれらAg薄膜を1.0MのNaCl水溶液中に浸漬し、24h経過後の状況を観察した結果、純Ag薄膜は基板から完全に剥離し、剥離したAgの凝集沈殿がみとめられた。Ag-1.0at%Cu合金薄膜でも同様の挙動がみられたが、剥離したAgの凝集沈殿の量は純Ag薄膜の場合に比較して少なかった。これに対して、Ag-1.0at%Au合金薄膜では剥離や凝集沈殿はみとめられず、健全な状態を維持していた。一方、NaCl水溶液にかけて、Na₂SO₄水溶液中で同様の浸漬実験を行った結果、Ag系薄膜の劣化現象(剥離や凝集沈殿)はみられなかった。

24h浸漬試験した各NaCl水溶液のカチオン濃度を分析した結果を表1にまとめる。NaCl水溶液を孔径:0.45μmのフィルタでろ過したろ液を測定溶液とし、定量分析を行った。Ag⁺濃度に着目すると、Ag-1.0at%Cu合金薄膜の溶解濃度は1.3 × 10⁻⁵ Mであり、Agの溶解量が最も多い。これに対してAg-1.0at%Au合金薄膜の溶解濃度は4.2 × 10⁻⁶ Mであり、Agの溶解量は最も少ないが、純Ag薄膜の溶解濃度:6.3 × 10⁻⁶ Mに比較して桁違いに少ないという状況にはない。この結果から、Au添加はAgの溶解を抑えるものの、これが唯一の支配因子であるとは断定できない。Ag系薄膜のNaCl水溶液中での劣化には、Agの溶解だけでなく、剥離凝集が効いている可能性もある。

なお、Agの溶解が最も少ないAg-1.0at%Au合金薄膜でも4.2 × 10⁻⁶ MのAg⁺が溶解している。また、Na⁺の溶

表1 Ag薄膜のNaCl水溶液浸漬試験後のカチオン濃度

Table 3 Cation concentrations in NaCl aqueous solutions after immersion tests for Ag films

Sample	Concentration (M)			
	Na ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺ or Cu ²⁺	Au ⁺
Pure Ag	0.96	6.3 × 10 ⁻⁶		
Ag-1.0at%Cu	0.96	1.3 × 10 ⁻⁵	1.42 × 10 ⁻⁶	
Ag-1.0at%Au	0.96	4.2 × 10 ⁻⁶		<5.1 × 10 ⁻⁸

Immersion tests were carried out in 1.0 M (5.8 wt%) NaCl aq. solution for 24 h at RT.

解濃度は 0.96 M であり, Cl^- も同濃度溶解していると思積もられる。そうすると Ag^+ と Cl^- の濃度の積は $4.03 \times 10^{-6} \text{ M}^2$ となり, この値は AgCl の溶解度積: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.78 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ (25 °C) に対して桁違いに大きい。溶解度積以上に Ag^+ が存在することは考えられず, Ag は AgCl_2^- の形で溶解していると考えられる⁸⁾⁹⁾。すなわち, Cl^- 濃度が高い溶液中では溶解度以上に溶けた Ag は一旦 AgCl の形で沈殿した後, 過剰に存在する Cl^- と反応して AgCl_2^- となって再溶解していると考えられる。

次に, Ag 系薄膜の NaCl 水溶液中での腐食挙動を詳細に調べるために, 前記 3 種類の Ag 薄膜を作動電極として, 分極試験を実施した。 NaCl 水溶液と Na_2SO_4 水溶液をそれぞれ電解液として, 溶液濃度を変えて自然電位を測定したところ, 図 9 に示す結果が得られた。 Ag 薄膜の自然電位は合金化によっては変化しないが, 電解液の種類によって異なる。また, Na_2SO_4 水溶液中での自然電位に及ぼす溶液濃度の影響は小さいが, NaCl 水溶液中での自然電位は溶液濃度によって変化する。 NaCl 水溶液中での自然電位は溶液濃度が 1 桁増えると, 約 60 ~ 70 mV 減少する。この自然電位の変化は $\text{Ag} | \text{AgX} | \text{X}^-$ (X はハロゲン) で表される電極系の平衡電位 (相対可逆電極電位) 変化によく対応しており¹⁰⁾, Ag 薄膜表面では $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$ の反応が生じていると考えられる¹¹⁾。

図 10 には 0.1 M NaCl 水溶液中で行ったカソード, アノード分極挙動を示す。アノード分極では電流密度が一定値をとる見かけの不動態電位領域を経た後, 急激に増加する。前者は AgCl 形成反応: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$ (標準電位: 0.2222 V vs. NHE, 25 °C) に対応し, 後者は Ag の溶解反応: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ (標準電位: 0.7994 V vs. NHE, 25 °C) に対応していると考えられる¹²⁾¹³⁾。アノード分極挙動は, 前記 3 種類の Ag 薄膜間で差違がみとめられる。 Ag の溶解反応の電位に差は見られないが, AgCl 形成反応には差違があり, この反応領域の電流密度は Ag-1.0at\%Au 合金 < 純 Ag < Ag-1.0at\%Cu 合金の順に小さくなる。この結果から, Ag 薄膜への Au 添加は AgCl 形成反応抑制に寄与していると考えられる。 NaCl 水溶液に浸漬した Ag 薄膜はこの電位領域にあると考えられ, Ag 薄膜への Au 添加は AgCl 形成反応抑制に寄与している

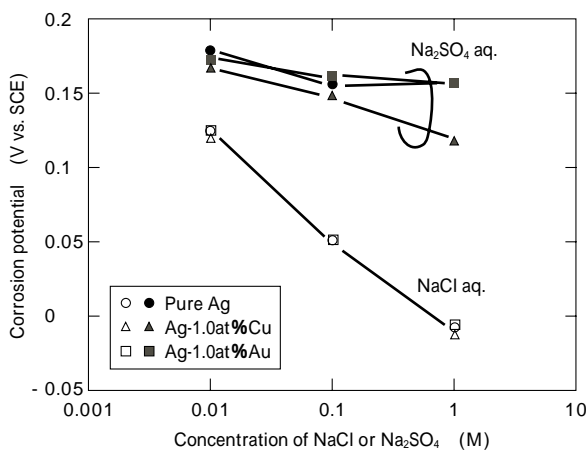


図 9 Ag 薄膜の自然電位と溶液濃度の関係
Fig.9 Relationship between corrosion potential of Ag films and concentration of NaCl or Na_2SO_4 aqueous solutions at RT

考えられる。貴金属では Cl^- の吸着が少なく, Au などの貴金属添加は Cl^- の表面吸着を抑制する効果があると考えられる。これに対して, カソード分極挙動は, 前記 3 種類の Ag 薄膜間で差違はみられない。カソード分極開始直後電流密度は急激に立上がるが, さらに分極が進むと電流密度は一定値になり飽和する。この領域では溶存酸素の還元反応: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ が生じていると考えられ, 溶存酸素の電極表面への拡散が律速となり, 限界電流密度が現れたものと考えられる¹⁴⁾。-1.5 V vs. SCE 付近からの電流密度の急激な立上がりは, 水素発生によるものであり, Ag 薄膜は水素過電圧が高いことがわかる。以上のことから, Ag 薄膜への Au 添加は Cl^- の吸着を抑えることで, AgCl 形成反応の抑制に効果を発揮していると考えられる。

図 11 には 1 M NaCl 水溶液に 12 h 浸漬した前記 3 種類の Ag 薄膜に対する構成元素の濃度プロファイルを示す。XPS の状態分析により各元素の酸化状態も合わせて調べた結果, 以下のことが明らかとなった。

Ag は最表面では酸化状態 (AgCl) で存在し, 最表面以外では金属状態で存在する。合金元素は金属状態で存在し, デプスプロファイルからは合金元素の関与は現れない。 Na と Cl はイオン状態 (NaCl) で存在する。

耐食性に劣る純 Ag , Ag-1.0at\%Cu 合金薄膜では, 特に Ag の表面酸化の程度が大きく, 酸素の侵入量も多い。また NaCl の侵入量が多く, 厚み方向全域にわたって存在する。これに対して, 耐食性に優れる Ag-1.0at\%Au 合金薄膜では, Ag の表面酸化の程度が小さく, 酸素も表面のみに存在し, 内部には侵入していない。

Cl^- の侵入量は Ag-1.0at\%Au 合金 < 純 Ag < Ag-1.0at\%Cu 合金の順で小さくなり, Ag の相対濃度は Ag-1.0at\%Au 合金 > 純 Ag > Ag-1.0at\%Cu 合金の順で大きくなる。この結果は NaCl 水溶液浸漬試験での劣化挙動やアノード分極試験での AgCl 形成領域の電流密度と定性的に一致している。

以上のことから, NaCl 水溶液による Ag 系薄膜の劣化

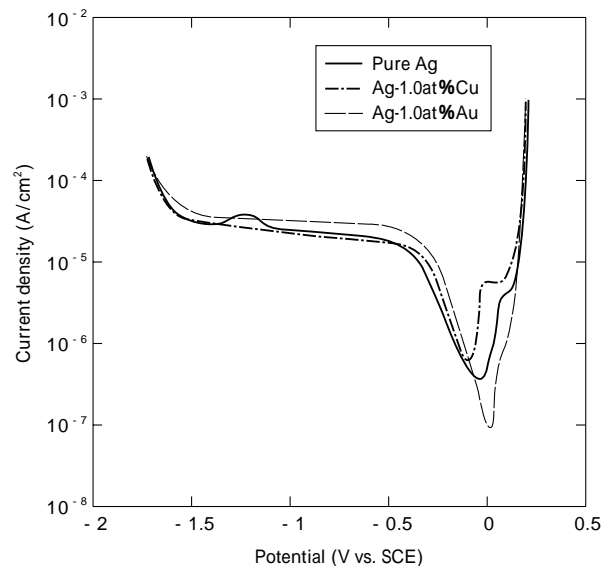


図 10 Ag 薄膜の 0.1 M 脱気 NaCl 水溶液中での分極曲線
Fig.10 Polarization curves for Ag films in 0.1 M NaCl deaerated aqueous solutions at RT

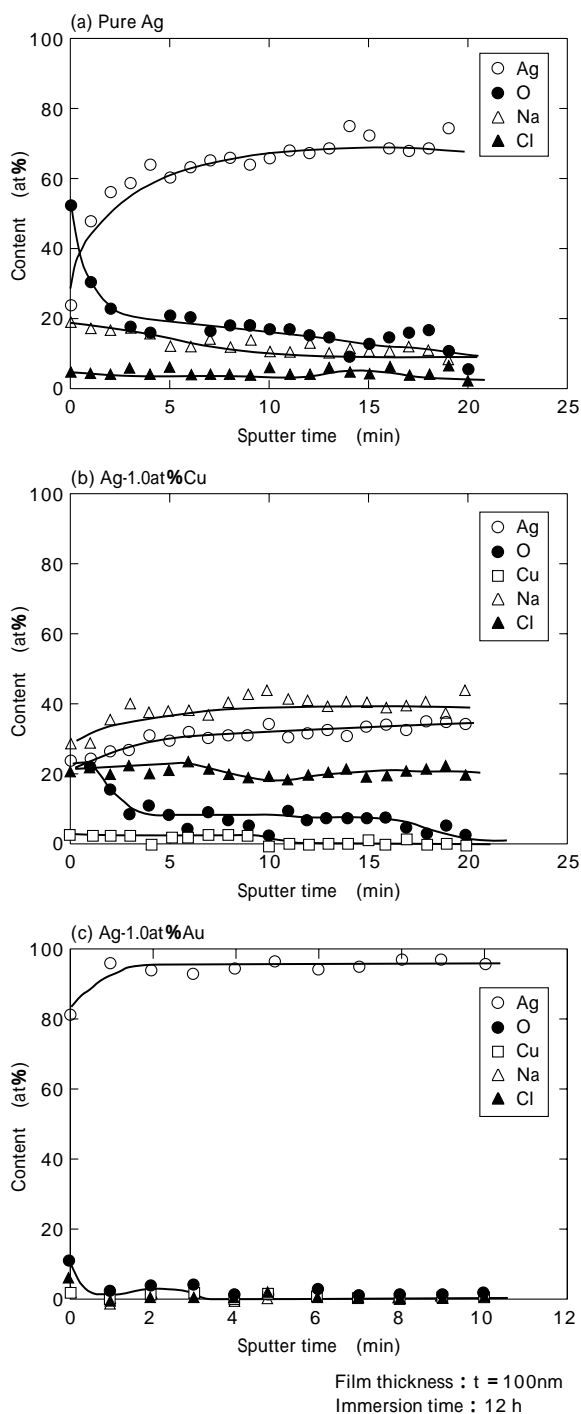


図11 1.0M NaCl 水溶液浸漬試験後の Ag 薄膜における構成元素の XPS デプスプロファイル

Fig.11 1.0 M XPS depth profiles for constituent elements in Ag films after immersion tests in 1.0 M NaCl aqueous solutions

は Ag の酸化 (AgCl の生成や Ag^+ , $AgCl_2^-$ での溶解) によって生じたものと結論づけられる。

むすび = 本稿では Ag 薄膜の合金化による耐食性向上効果とその特性発現機構について調べた結果をまとめて記述した。Ag 薄膜の耐酸化性向上には Cu, Au の添加, 耐硫化性向上には Zn, Sn の添加, NaCl 水溶液中での劣化防止には Au などの貴金属添加が有効であり, それぞれ 1~2at% 程度の少量で十分な効果がえられることを示した。当社では光ディスク反射膜を用途とした Ag 薄膜の開発を進めているが, その場合には「凝集性」などの特性改善も考慮し, 複数の要求特性を満たし特性バランスのとれた Ag 薄膜を実現させなければならない。合金化による特性改善をはかる場合, 例えば耐酸化性と耐硫化性で有効な合金元素が異なるなど, 各種特性向上に寄与する合金元素は異なる。したがって合金開発では, 複数の元素を添加した系で, 複合添加の弊害なども考慮しながら, 成分設計を行う必要がある。

本稿での知見を元に開発した当社オリジナル Ag 合金反射薄膜に関しては, 本誌特集号に別論文として掲載されているので, 合わせてご参照いただきたい。

参考文献

- 1) J. C. Lin et al. : Mater. Chem. Phys. Vol.43 (1996) p.256.
- 2) R. Manepalli et al. : IEEE Trans. Adv. Packaging Vol.22, No.1 (1999) p.4.
- 3) 鍋島大樹 : Journal of Signal Processing, Vol.3, No.3(1999) p.191.
- 4) 吉田秀実 : 化学と教育, Vol.47, No.3 (1999) p.158.
- 5) 志賀章二 : 防食管理, Vol.30, No.8 (1986) p.245.
- 6) 高井 治ほか : 名古屋大学工学部 ; 「傾斜機能材料の物理・化学」平成 8 年度報告 (1996) p.453.
- 7) 八百周作ほか : 九州工業大学研究報告 (工学) No.53 (1986) p.25.
- 8) L. G. Sillen : Stability Constants of Metal-ion Complexes (1964) p.286, The Chemical Society London.
- 9) J. W. Mellor : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (1967) p.397, Longmans.
- 10) 玉虫伶太 : 電気化学 (1977) p.122, 東京化学同人.
- 11) 藤嶋 昭ほか : 電気化学測定法 上 (1989) p.96, 技報堂出版.
- 12) 喜多英明ほか : 電気化学の基礎 (1999) p.254, 技報堂出版.
- 13) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966) p.393, Pergamon Press.
- 14) 田村英雄ほか : 現代電気化学 (1985) p.192, 培風館.