

レーザーアニーリングを用いたハイエントロピー合金薄膜の改質技術の確立

金沢大学 理工研究域 機械工学系

教授 宮嶋 陽司

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021225-B3)

キーワード：レーザーアニーリング，ハイエントロピー合金，組織，薄膜

1. 研究の目的と背景

近年、等組成の5種類以上の元素から構成されるハイエントロピー合金(High Entropy Alloy: HEA)が注目されている。これは、アルミニウムに銅を添加して航空機用材料であるジュラルミンを作製するように、1種類の金属元素に対して少量の合金元素を添加する従来の金属材料開発からすると、全く異なるアプローチである。HEAは室温から高温に至るまで高強度であることから、次世代の構造用材料として注目されている(図1)。

従来研究してきたHEAは、鋳造によって作製された多結晶であり、その結晶粒径は数十 μm 以上である。従来型合金で結晶粒径をnmオーダーまで超微細化すると、結晶粒微細化強化によって高強度化が実現可能であるため、HEAの結晶粒超微細化に伴う力学特性の変化を明らかにする必要がある。

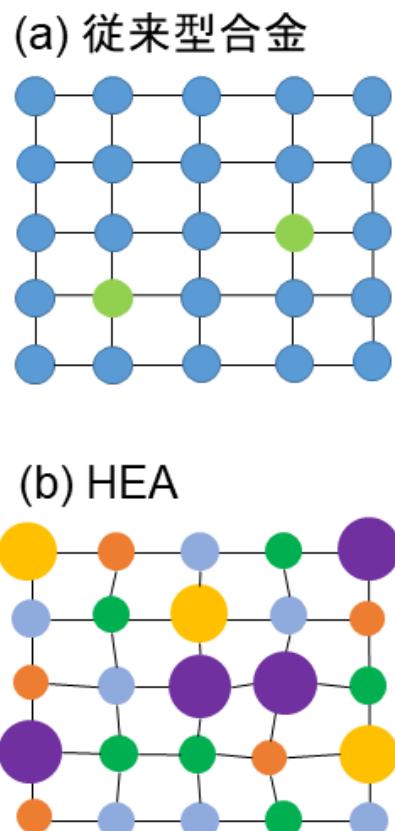


図1 従来型合金とHEA。

図2に示すように、真空中でプラズマ等を用いてターゲットの構成元素を叩き出し、基板上に薄膜を堆積する、スパッタ法のような物理的気相成長法(Physical vapor deposition: PVD)が存在する。PVDを用いて作製される金属材料は、基板上で原子が長距離を移動しないため大きな結晶粒を形成出来ず、結晶粒径がnmオーダーの多結晶材となる。金属の結晶粒径が小さくなると高強度になることはHall-Petchの法則として知られているが、PVD-HEAの報告はわずかしか存在しない¹⁾。

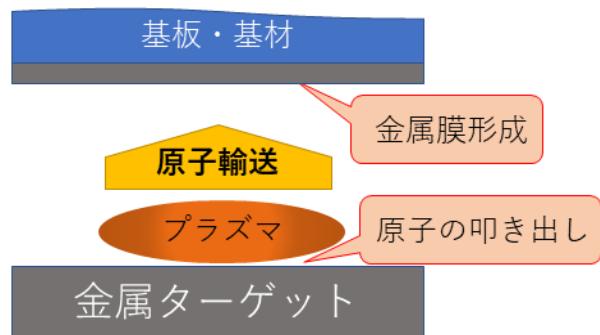


図2 物理的気相成長法。
(スパッタ法)

図3に示すようにCoCrFeMnNi-HEA用のスパッタ装置を用いると、図4に示すようなCoCrFeMnNi-HEA薄膜の作製が可能である²⁾。しかしながら、HEA薄膜の作製は可能であるものの、その結晶粒径を制御する事が出来ていない。これは、薄膜は基板上に堆積させるため、通常の電気炉等で焼鈍を施すと熱膨張率の違いから剥離が起こってしまうためである。この欠点を解消するためには、瞬間に薄膜のみを加熱する必要がある。

基板上の薄膜のみの加熱が可能な手法としては、数百ナノ秒(nano second: ns)以下のパルス幅を持つレーザーを照射するレーザーアニーリング(Laser annealing: LA)が存在する。レーザーの出力を最適化することで、薄膜へのダメージを最小限に抑えつつ、特性改善が可能となる。本研究計画では、nsのパルス幅を持つND-YAGレーザーを用いたHEA薄膜の局所加熱実現技術を確立する事が本研究の目的となる。



図 3 CoCrFeMnNi-HEA 用スパッタ装置. The figure is taken from Applied Physics Letters, vol. 124 (2024) 151903.



図 4 ガラス基板上に作製した HEA 薄膜.

2. 実験方法

2・1 実験装置の概要

図 3 に示したスパッタ装置を用いて作製した HEA 薄膜(図 4)に対して, Nd-YAG レーザー (Litron Lasers 製 Nano SG 150-10) を用いてレーザーアニーリングを実施した(図 5). レーザーアニーリング後の表面は, デジタルマイクロスコープ (キーエンス製 VHX-5000) によって観察した.

既報²⁾に記載のある通り, スパッタリング装置は, 真空チャンバー (ビームトロン製 6 元スパッタ装置チャンバー), 直結型油回転真空ポンプおよびターボ分子ポンプ(大阪真空製 VRD-16 および TG350FCAB), DC 電源 (ULVAC 製 DCS0052B), 直径 3 インチのターゲットを搭載可能なスパッタリングガン (MeiVac 製 MAK3.0) から構成され, 壓力測定機 (Leybold 製 DISPLAY ONE), 表示付き気体流量計 (KOFLOC 製 MODEL8500) を使用した. また本実験で用いた試料は, スパッタリングターゲットと 120 mm の間隔で平行に置かれた回転可能な基板ホルダーに設置し, 成膜を行った.

スパッタガスは純度 99.999% の Ar ガスを用い, 10 sccm の流量でチャンバー内に導入し, ガス圧は手動ゲートバルブを調整することで制御した. 基板ホルダーは 300 rpm で回転させた.

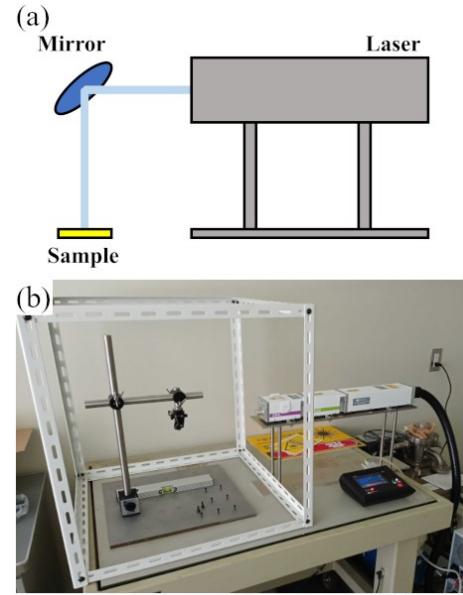


図 5 (a) レーザーアニーリング装置の模式図 (b) 写真.

本研究では, スライドガラスと A5052, S45C の 3 種類の基材を使用した. スライドガラスは約 76 mm×26 mm, 厚さ 0.9 mm のもの (松浪硝子社製 S1111) を用い, A5052 と S45C はワイヤー放電加工機を用いて約 12 mm×12 mm, 厚さ 1 mm の大きさで切り出した.

膜厚測定用のスライドガラス基板は, アセトンで 5 分間超音波洗浄した. その後, 一部の基板には油性ペンで 5 mm 間隔に線を引きマスキングを行った後に, 成膜を行った. 成膜後, アセトン中で 5 分間超音波洗浄し, マスキングごと薄膜を除去した.

A5052 基材は, 放電加工後, 熱処理炉 (デンケン社製 KDF 007EX) で熱処理温度 673 K, 热処理時間 1 時間で熱処理した後, 炉冷を行った. 同様に S45C 基材は, 放電加工後, 热処理炉で熱処理温度 1173 K, 热処理時間 1 時間で熱処理した後, 炉冷を行った. 热処理後, #4000 までの耐水研磨紙を用いて機械研磨した後, α -アルミナ (粉末径 0.06 μm) でバフ研磨した.

膜厚測定は, 上述したスライドガラス基板上の段差を利用し, 3 次元表面粗さ測定機 (Zygo 社製 Nexview™ NX2) を用いて測定した. この測定機は, 垂直走査低コヒーレンス干渉法を用いている. 薄膜上の段差の高さを基板の端から反対側まで 10 点測定し, 隣接する段差の平均値を試料端からの距離に対する膜厚とした. 測定試料は基材にスライドガラスを用いて, ガス圧 0.7 Pa, 投入電力 300 W に固定し, 成膜時間を 5 分, 15 分, 25 分で成膜した薄膜試料とガス圧 0.7 Pa, 成膜時間 15 分に固定し, 投入電力を 100 W, 200 W, 300 W で成膜した薄膜試料を用いた. またガス圧を 5 Pa, 投入電力を 300 W に固定した際の成長レートも測定した.

イオンミリング装置 (日立ハイテク製 IM4000PLUS) を用いて断面ミリングを行い, 薄膜と基材間の平坦な断面

を得た。イオンミリングとは、試料表面にイオンビームを照射し、平滑な断面を得る加工法である。断面ミリングでは、試料とイオン銃の間に遮蔽板を設置し、遮蔽板の上方からイオンビームを照射して平坦な加工面を得る。測定試料として、基材にはA5052とS45Cを用いて、ガス圧0.7 Pa、投入電力300 W、成膜時間36分で成膜した厚さ1 μmの薄膜試料とガス圧5 Pa、投入電力300 Wで成膜した厚さ1 μmの薄膜試料を使用した。加速電圧4 kV、放電電圧1.5 kV、振り角+30°、振り速度30往復/分で4時間断面ミリングを行った。

その後、ショットキー電界放出型走査電子顕微鏡 SEM（日本電子製 JSM-7900F）とエネルギー分散型X線マイクロアナライザ EDX（日本電子製 Aztec Live Advanced Ultimax100）、解析ソフトウェア Aztec（Oxford Instruments）を用いて断面観察を行った。観察には二次電子像(Secondary Electron Image: SEI)と反射電子像(Backscattered Electron Image: BEI)、EDXによるEDS元素マッピングを用いた。

X線回折装置(PANalytical 製 X'Pert PRO MPD)を用いて、X線管にCuターゲット、発散スリット幅0.5 deg.、スキャン速度0.001036 deg./sでX線回折測定を行った。測定条件は、管電圧45 kV、管電流40 mA、ステップ角0.008356 deg.、スキャン速度0.001036 deg./sである。次に、測定したXRDピークからScherrerの式を用いて、結晶子のサイズを求めた。

次に、シェラーの式を用いて結晶子サイズを算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

ここで、Dは結晶子サイズ(nm)、Kはシェラー定数、λはX線波長(nm)、βは半値幅(rad)、θはプラグ角(rad)である。

3. 実験結果

3.1 実験装置の概要

3.1.1 組成分析

表1にターゲットとして用いたCantor合金の鋳造材と成膜した薄膜の組成をSEM/EDSで測定した結果を示す。Cantor合金薄膜の金属5元素の組成はターゲットの±3 at%以内であり、両者の組成は同等であった。

表1 ICPで測定したターゲットの組成。The table is taken from Applied Physics Letters, vol. 124 (2024) 151903.

Element (at%)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Target	20.0	19.9	20.1	19.9	20.1
Film	22.9	21.3	19.8	18.8	17.1

3.1.2 成長率

図6(a)と(b)はそれぞれ、投入電力を300 Wに固定した

場合の膜厚の時間依存性と成膜時間を15分に固定した場合の膜厚の投入電力依存性を示している。成長率と成長率の電力依存性は、約27.8 nm/minと約0.09 nm/W/minであった。

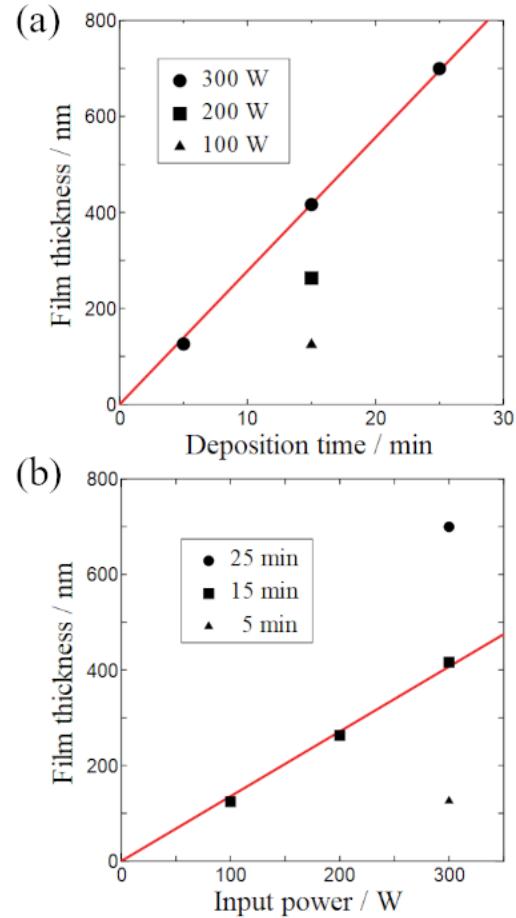


図6 (a)300Wにおける膜厚の成膜時間依存性と(b)15分の成膜時間における膜厚の投入電力依存性。The figure is taken from Applied Physics Letters, vol. 124 (2024) 151903.

3.1.3 断面観察

図7と図8にSEMによる断面観察結果の(a)SEI、(b)BEIと(c)以降にEDXによるEDS元素マッピング画像(白破線は試料表面)を示し、Fig. 3-5とFig. 3-7に断面部分のライン分析を示す。Fig. 3-4・Fig. 3-5とFig. 3-6・Fig. 3-7はそれぞれA5052とS45Cにガス圧0.7 Pa、投入電力300 W、成膜時間36分で成膜した厚さ1 μmの薄膜試料を断面観察したものである。

図7(a)SEIでは、試料表面から深さ約1.5 μm付近に界面が見られる。また(b)BEIでは試料表面深さ約0.5 μm付近にも界面が確認できる。このことから(c)から(i)のEDXによるEDS元素マッピングを確認する。まず(c)から(g)は本研究でターゲットに用いたCantor合金構成元素であるCr, Mn, Fe, Co, Niを示しており、(h)は基材に使用した

Al, (i)に O を示している。この結果から、前で述べた試料表面から深さ約 0.5 μm 付近の厚さ約 1.0 μm の層の組成は(c)から(g)の Cantor 合金構成元素であり、試料表面から厚さ約 0.5 μm の層は(h) Al と(i) O で構成されているとわかる。この結果からスパッタリング成膜によって基材 A5052 の内部に Cantor 合金元素が打ち込まれているということが確認できる。

次に図 8 に基材 S45C を用いた際の断面観察について示す。基材 A5052 の時と同様に(b) BEI では試料表面から深さ約 1.5 μm 付近に界面が見られる。このことから(c)から(h)の EDS 元素マッピングを確認する。先ほどと同様に(c)から(g)は Cantor 合金の構成元素である。観察結果から(e) Fe 以外の(c) Cr, (d) Mn, (f) Co, (g) Ni, (h) Al, (i) O は試料表面から厚

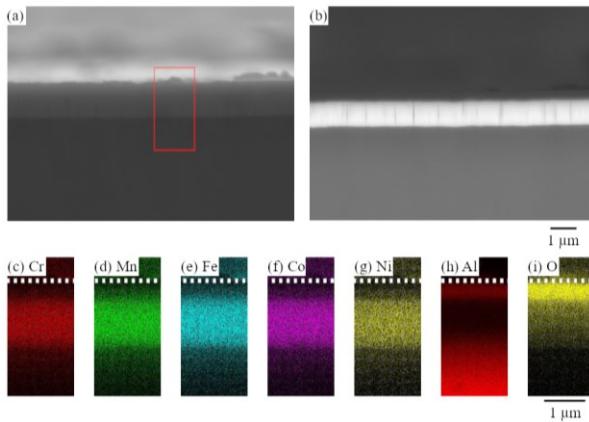


図 7 0.7 Pa で A5052 基材上に成膜した試料の断面観察結果 : (a) SEI, (b) BEI に加えて, EDS のマッピングとして(c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co, (g) Ni, (h) Al, (i) O を示す。The figure is taken from Applied Physics Letters, vol. 124 (2024) 151903.

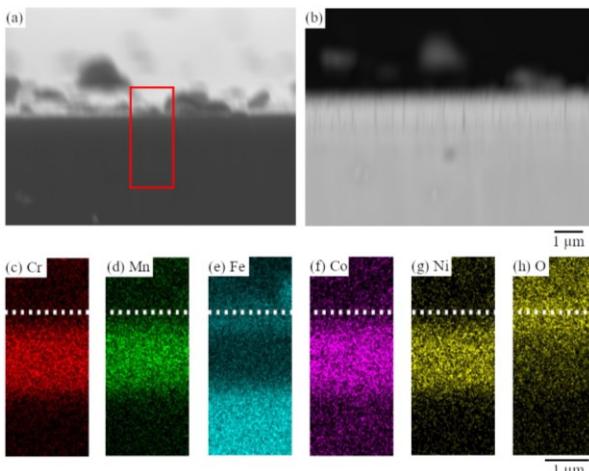


図 8 0.7 Pa で S45C 基材上に成膜した試料の断面観察結果 : (a) SEI, (b) BEI に加えて, EDS のマッピングとして(c) Cr, (d) Mn, (e) Fe, (f) Co, (g) Ni, (h) Al, (i) O を示す。The figure is taken from Applied Physics Letters, vol. 124 (2024) 151903.

さ約 1.5 μm のバンドを構成しており, 基材 S45C の(e) Fe は層の下部分に存在していることが確認できる。

以上より, スパッタリング成膜によって, 基材に向かって高速で移動した Cantor 合金のスパッタ粒子が, 基材の内部に打ち込まれたと考えられる。

3・1・4 レーザーアニーリング

図 9 に光学顕微鏡によって観察した, (a) 20 mJ, (b) 30 mJ, (c) 60 mJ のレーザーを用いて LA を行った Cantor 薄膜 LA 後の試料表面の画像を示す。光学顕微鏡の画像から, レーザー出力を増加させることで LA の照射跡が濃くなっていることがわかる。この事から, LA によって薄膜に何らかの変化を引き起こせることが分かる。

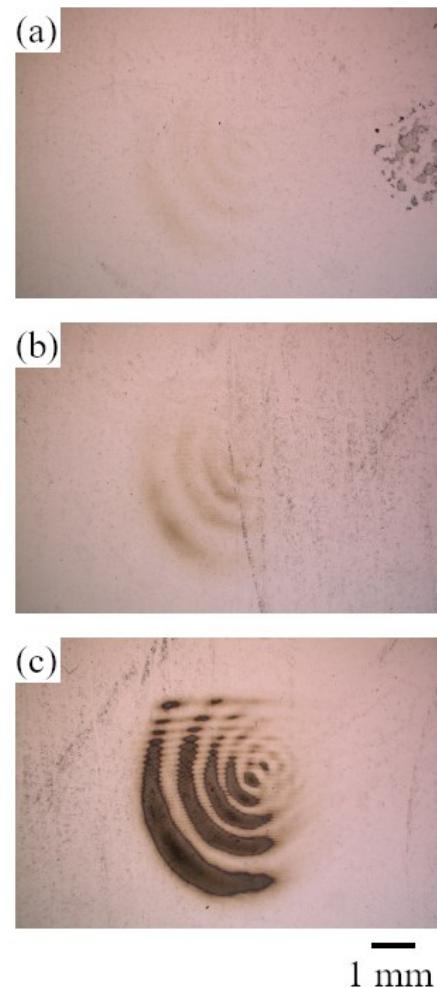


図 9 レーザーアニーリング後の試料表面の光学顕微鏡像。レーザーエネルギーは (a) 20 mJ, (b) 30 mJ, (c) 60 mJ とした。

表 2 と表 3 に, レーザー出力を 20 mJ, 30 mJ, 60 mJ と変化させ LA を行った Cantor 薄膜試料の XRD の結果 (半値幅とピーク位置) および結晶子サイズを示す。なお, LA を施していないレーザーアニーリング前の薄膜の値も 0 mJ として示している。これらの結果から, 半値幅はレーザーLA 前が 1.84 deg. であったのに対して, 20 mJ では

変化せず、30 mJ では 1.56 deg.に減少し、60 mJ では更に 1.18 deg.まで減少した。ピーク位置は、0 mJ では 43.9 deg.だったのに対して、20 mJ では変化せず、30 mJ では 43.8 deg.にわずかに減少し、60 mJ では更に 43.7 deg.にわずかに減少した。結晶子サイズに関しては、初期初期に 4.6 nm であったのに対して、やはり 20 mJ では変化せず、30 mJ において 5.4 nm と増加した。その後、60 mJ では更に 7.2 nm まで増加した。

表 2 ピーク位置と半値幅のレーザーパワー依存性。

Laser Output (mJ)	0	20	30	60
FWHM (deg)	1.84	1.84	1.56	1.18
Peak angle (deg)	43.9	43.9	43.8	43.7

表 3 結晶子サイズのレーザーパワー依存性

Laser Output (mJ)	0	20	30	60
Crystallite size (nm)	4.6	4.6	5.4	7.2

通常の加熱炉等を用いると、ナノ結晶は一気に粗大化することがある。これに対して、本研究のように LA を用いることで、結晶子サイズを nm オーダーで制御できることが明らかになった。

4. まとめと今後の展望

本研究では、薄膜に対するレーザーハニーリング装置を作製した。対象となる HEA 薄膜は、スパッタ法を用いて作製し、その結晶子サイズがナノメートルオーダーであることを明らかにした。作製した HEA 薄膜に対して、レーザーハニーリングを施した所、XRD を用いて求めた結晶子サイズの増大が起こっていた。通常の大気炉等による焼鈍では、結晶粒ナノ結晶の結晶粒サイズの制御は難しいことが多いため、数 nm オーダーで結晶子サイズの増加を可能とするレーザーハニーリングは重要である。今後は、種々の結晶子サイズを持つ HEA 薄膜に対して、ナノインデンター等を用いて力学試験を行い、ヤング率等の力学特性をはじめとする各種特性を明らかにする事が必要である。

謝 辞

本研究の一部は天田財団の研究助成金“レーザープロセッシング”を用いて行われました。天田財団に対して深く感謝いたします。また、共同研究者として研究に携わった、修士学生の棚田君に感謝します。

参考文献

- 1) P. Nagy *et al.*, Surface & Coatings Technology 386 (2020) 125465]. (1996), 743.
- 2) D. Tanada *et al.*, Applied Physics Letters 124 (2024) 151903.