

# ドライコーティングによる高耐食性皮膜の開発

福田 匠\* 井手幸夫\*2

## Development of high corrosion resistant film prepared by dry coating Takumi Fukuda, Yukio Ide

機械的特性に優れる DLC(Diamond Like Carbon)膜の腐食環境での応用を目的として、アルミニウム基板上に様々なケイ素系中間層を有する DLC 複合皮膜をプラズマ CVD 法により成膜し、複合サイクル試験による耐食性評価を行った。その結果、基板側から酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )膜、ケイ素(Si)膜の 2 層構造の中間層を有する DLC 複合皮膜が高い耐食性を有する事を確認した。断面観察を行った結果、 $\text{SiO}_x$  膜が高いバリア性で腐食を防ぎ、Si 膜が DLC 膜と  $\text{SiO}_x$  膜の密着性を向上させていることが分かった。

### 1. 緒言

ダイヤモンドライクカーボン(以下 DLC)膜は高硬度、低摩擦係数、高い耐摩耗性など優れた機械的特性を有しており、現在様々な分野での応用が検討されている。また、DLC 膜は化学的に安定であり、ガスバリア性が高いことから、飲料の酸化を防ぐ目的でペットボトルの内壁に成膜されている<sup>1)</sup>。以上のような特性を活かし、腐食環境下の金属材料に DLC 膜を成膜し、耐食性を向上させることを目的とした研究が盛んに行われている<sup>2)</sup>。しかしながら一般に DLC 膜は、膜中に高い圧縮残留応力に起因する多数の貫通ピンホールを有しており、DLC 膜による耐食性の向上を検討する際には、このピンホールへの対策が必要となる。そこで本研究では、その対策の一環としてプラズマ CVD にて様々な Si 系中間層を有する DLC 複合皮膜を成膜し、中間層が耐食性に及ぼす影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2・1 DLC 複合皮膜の成膜

DLC 複合膜の作成には図 1 に示すようなプラズマ CVD 装置を用いた。装置は、ローターリーポンプ(RP)、メカニカルブースターポンプ(MBP)から構成される排気系、高周波電源とマッチングボックスから構成される電源系、原料ガス、作動ガスを供給するガス供給系、および真空チャンバーから構成される。ガス供給系にはアルゴン、酸素、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、およびトルエンを接続した。

腐食試験用の基板にはアセトン中で 30 分間超音波洗浄した A1100 アルミニウム圧延材(23mm×60mm t=0.8mm)を使用した。また、膜厚、硬度測定用に Si ウェハ(10mm×10mm t=0.55mm)を使用した。両基板をチャンバー内に設置し、RP、MBP により減圧した後、アルゴンガスによるイオンボンバード処理による表面の清浄化を行った。

DLC 複合皮膜は、HMDS を原料ガスとする Si 膜を中間層に有する Si-DLC 膜、HMDS と酸素を原料ガスとする  $\text{SiO}_x$  膜を中間層に有する  $\text{SiO}_x$ -DLC 膜、および  $\text{SiO}_x$  膜を成膜した後、Si 膜を成膜した 2 層構造の中間層を有する  $\text{SiO}_x$ -Si-DLC 膜

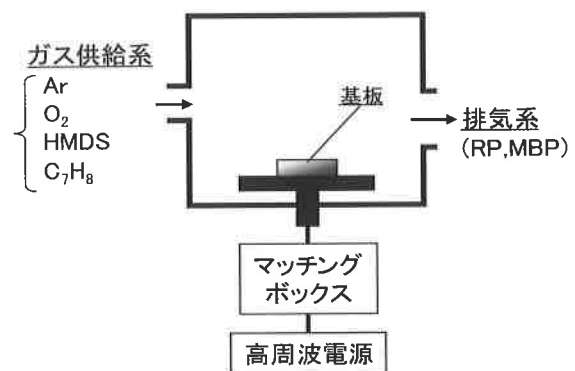


図 1 装置概略図

の 3 種類を作成した。ここで、DLC 膜の原料ガスにはトルエンを使用した。

#### 2・2 膜厚、硬度測定

皮膜の膜厚は FE-SEM(日本電子(株)JSM-7000F)を用いて Si ウェハ断面観察像より測定した。皮膜硬度はナノインデントーター((株)エリオニクス ENT-1100a)を使用し、Si ウェハ上の皮膜に対して押し込み荷重 3mN で 5 点測定を行い、平均値を算出した。

#### 2・3 耐食性評価

腐食試験は A1100 基板を用いた試験片に対して JIS H 8502 に準拠した複合サイクル試験を行った。装置はスガ試験機(株)複合サイクル試験機 ISO-3-CY を用いて、塩水噴霧 2hr、乾燥 4hr、湿潤 2hr/サイクルで試験を行い、1 日後、1 週間後、1 ヶ月後の腐食状態を観察した。

腐食メカニズムを検討するため、FE-SEM を用いた表面観察および EDS 分析、イオンミリング装置を用いた断面観察を行った。また、腐食試験による DLC 膜の化学結合状態の変化をラマン分光光度計(日本分光(株)NSR-2100)にて評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 膜厚、硬度測定結果

図2にSiO<sub>x</sub>-Si-DLC膜の断面観察結果を示す。各層均一に成膜されていることが分かる。断面観察像より膜厚を測定した結果を表1に示す。膜厚は全体で4~6μm程度であった。

次に、ナノインデンテーション法により測定した皮膜の硬度を図3に示す。押し込み深さは110nm程度であり、表1に示すDLC層の膜厚の1/10以下であることから、図3の硬度は各試験片のDLC層のみの硬度を評価しているものと考えられる。図3より、皮膜の硬度は17GPa程度であり、中間層による差異は認められなかった。

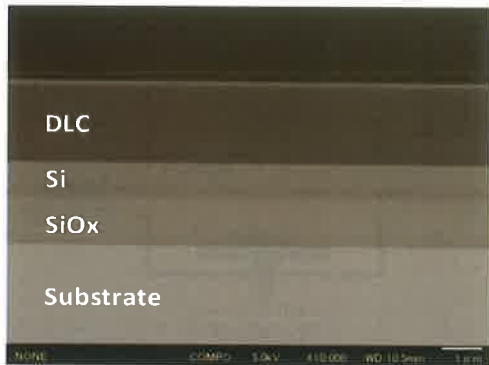


図2 断面観察像(SiO<sub>x</sub>-Si-DLC)

表1 膜厚測定結果

	中間層	DLC層	TOTAL
Si-DLC	Si:0.7μm	4.3μm	5.0μm
SiO <sub>x</sub> -DLC	SiO <sub>x</sub> :1.3μm	4.3μm	5.6μm
SiO <sub>x</sub> -Si-DLC	SiO <sub>x</sub> :1.2μm + Si:0.9μm	2.1μm	4.2μm

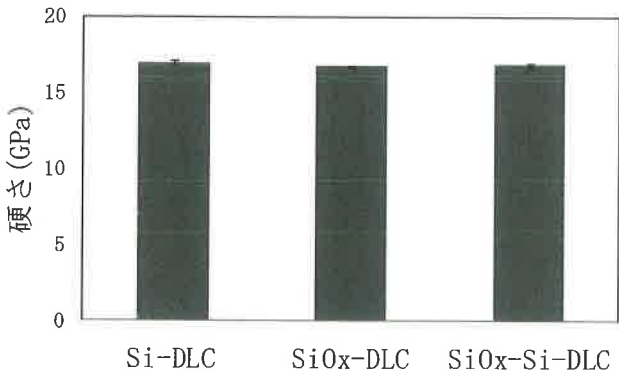


図3 皮膜硬さ測定結果

#### 3・2 複合サイクル試験結果

##### 3・2・1 外観観察結果

DLC 複合皮膜を成膜した試験片に対して複合サイクル試験を行った結果を図4に示す。1日経過した時点でSi-DLC、および SiO<sub>x</sub>-DLC は共に表面に微小な変色部が発生してい

ることが分かる。1週間後にはSi-DLCはこの変色部の面積が拡大しているのに対し、SiO<sub>x</sub>-DLCは微小な剥離が生じており、Si-DLCとは異なる腐食形態を示している。更に1ヶ月後にはSi-DLCの変色部はほぼ試験片全域に拡大し、SiO<sub>x</sub>-DLCは微小剥離部が増加しているのが分かる。一方SiO<sub>x</sub>-Si-DLCは1ヶ月経過後も表面に変色や剥離は認められず、高い耐食性を有していることが分かった。

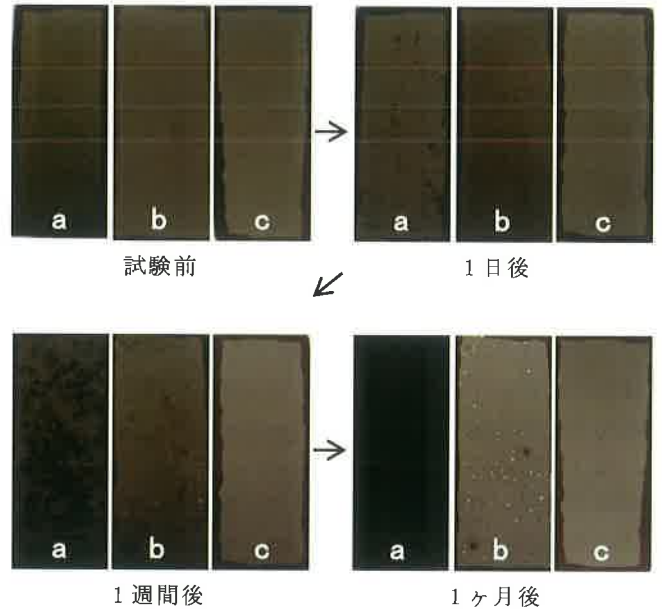


図4 複合サイクル試験結果 (a:Si-DLC b:SiO<sub>x</sub>-DLC c:SiO<sub>x</sub>-Si-DLC)

##### 3・2・2 ラマン分光分析結果

複合サイクル試験前後のSi-DLCに対してラマン分光分析を行った結果を図5に示す。DLC膜のラマンスペクトルは1350cm<sup>-1</sup>付近のDピークと1580cm<sup>-1</sup>付近のGピークからなるブロードなスペクトルを示すことが知られている<sup>3)</sup>。図5より、試験前のラマンスペクトルがDLC特有のブロードなスペクトルを示していること、また、腐食試験後もスペクトルに変化が認められない事が分かる。以上の結果から、DLC膜は腐食試験により化学的な変質を生じておらず、図4に示すSi-DLCの変色はDLC膜自体の腐食に起因したのではないことが明らかとなった。また、SiO<sub>x</sub>-DLC、SiO<sub>x</sub>-Si-DLCについても同様にラマン分光分析を行った結果、図5に示すSi-DLCと同様にDLC膜の変質は認められなかった。

##### 3・2・3 表面観察および成分分析結果

Si-DLC、SiO<sub>x</sub>-DLCの腐食試験後の表面をFE-SEMを用いて観察すると、それぞれ形態は異なるが図6に示す様な微小な損傷が多数確認出来る。これら微小損傷部周辺に対してEDSによる面分析を行った結果、Si-DLCの損傷部からは図7-(a)に示すように、炭素及びSiが検出されなかったことから、損傷部ではSi中間層を含むDLC複合皮膜が剥離し

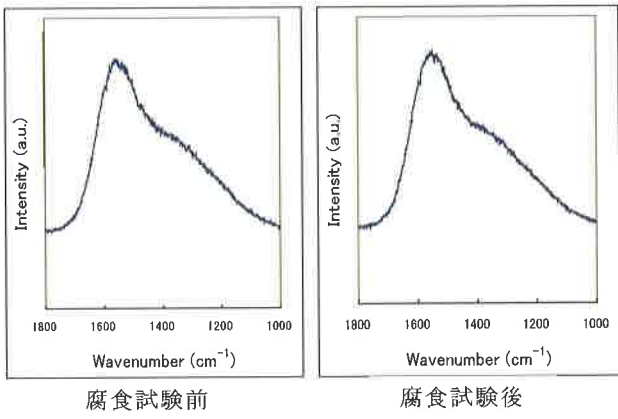


図5 ラマン分光分析結果

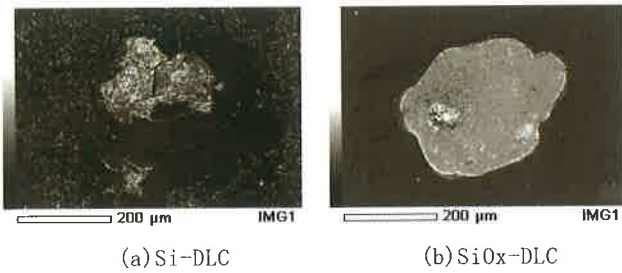


図6 SEM表面観察結果

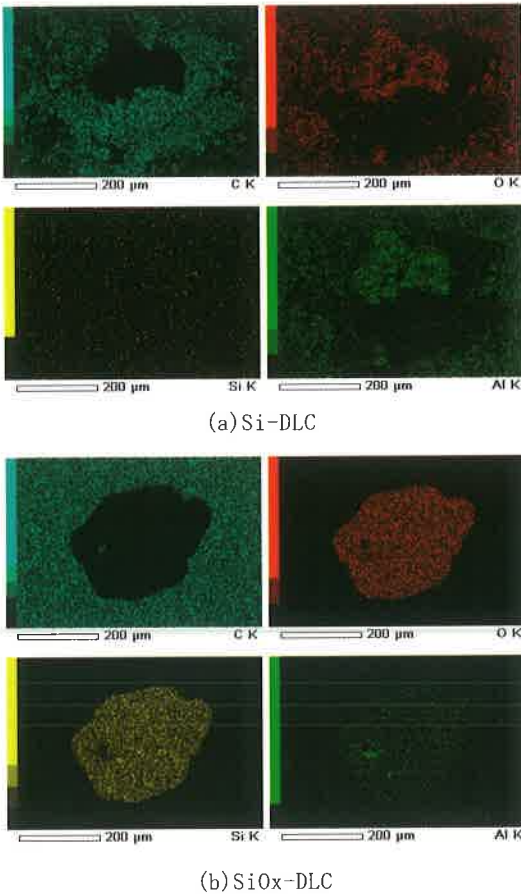


図7 微小損傷部に対するEDS分析結果

ていることが分かった。一方、図7-(b)に示すSiO<sub>x</sub>-DLCの損傷部からはSi-DLCと同様、炭素は検出されなかったが、Siと酸素が検出されたことから、損傷部はSiO<sub>x</sub>中間層と

DLC層の界面で剥離が生じたものであると考えられる。

### 3・2・4 断面観察結果

イオンミリング装置を用いて微小損傷部周辺の断面観察を行った結果を図8、および9に示す。図8に示すように、Si-DLC膜が剥離した箇所ではAl基板の孔食が発生しており、腐食が深く進行し、腐食生成物が皮膜の上部に広く堆積していることが分かる。図4で確認された変色は皮膜上部に堆積した腐食生成物によるものであることが分かった。Si-DLC膜の腐食のメカニズムは、皮膜の貫通ピンホールから侵入した塩水によりAl基板に孔食が生じ、その結果孔食上のDLC膜が剥離し、孔食の外に流れ出した腐食生成物が表面に堆積したものであると推察される。

一方、SiO<sub>x</sub>-DLC膜では図9に示すように、Si-DLC膜のような深い孔食は認められない。また、腐食生成物もSi-DLCと比較して非常に少なく、微小剥離部のSiO<sub>x</sub>中間層に僅かに堆積している程度であったことから、SiO<sub>x</sub>中間層はSi中間層と比較して、腐食の進行を防ぐ効果が高いと考えられる。SiO<sub>x</sub>膜の高いバリア性については報告例があり<sup>4)5)</sup>、本研究においても同様の効果を得たものと考えられる。しかし、SiO<sub>x</sub>中間層とDLC膜の密着性が悪く、界面で剥離を生じたものと考えられる。

以上の結果から、SiO<sub>x</sub>-Si-DLCはSiO<sub>x</sub>層が高いバリア性で腐食の進行を防ぎ、且つSi層がSiO<sub>x</sub>層とDLC層の密着性を向上させた為に、高い耐食性を得たものであることが分かった。

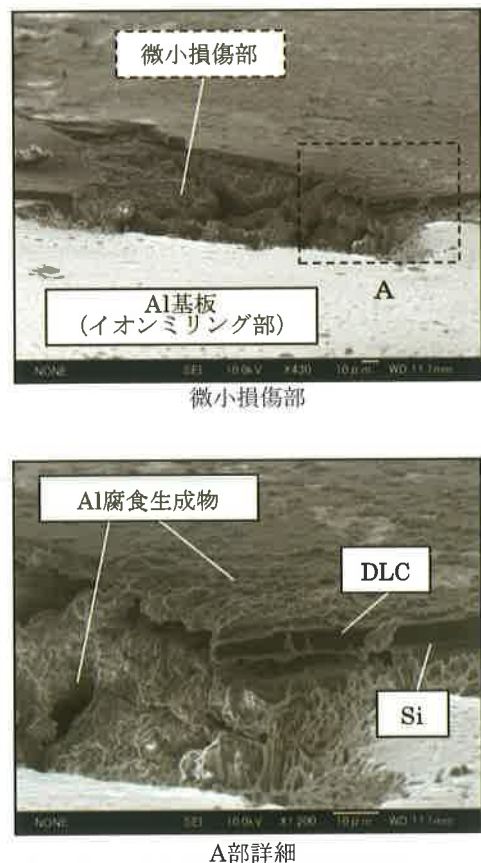
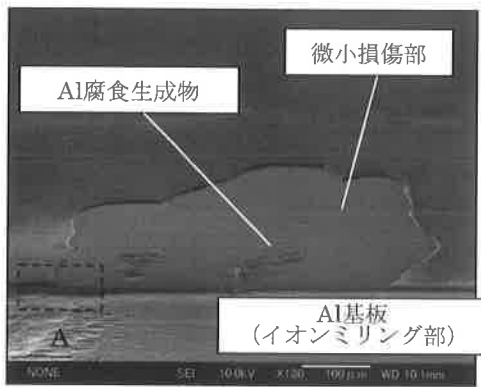
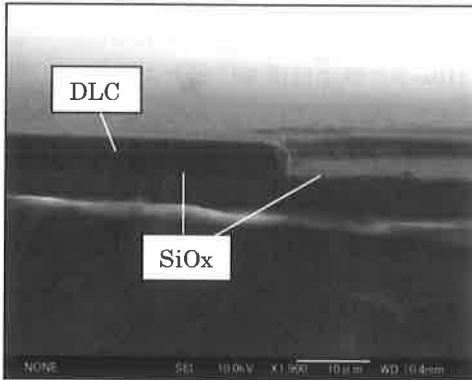


図8 Si-DLC微小損傷部断面観察



微小損傷部



A部詳細

図9 SiOx-DLC微小損傷部断面観察

#### 4. 結言

Al 基板上に様々な Si 系中間層を有する DLC 複合皮膜を成膜し, 複合サイクル試験による耐食性評価を行った結果, 以下の知見を得た.

- 1) Si-DLC では, ピンホールから侵入した塩水により基板に孔食が生じ, DLC 複合皮膜が剥離する. 更に腐食生成物が孔食外に流れ出し DLC 膜上に堆積する.
- 2) SiOx-DLC は, SiOx 膜の高いバリア性により孔食の成長は抑制される. しかし, SiOx 膜と DLC 膜の界面で剥離が生じる.
- 3) SiOx-Si-DLC では, SiOx 層が腐食の進行を防ぎ, Si 層が SiOx 層と DLC 層の密着性を向上させることで, 高い耐食性を得ることが出来る.

#### 参考文献

- 1) 池永勝: 高機能化のための DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社, p. 81 (2007).
- 2) 川口雅弘, 清水綾: PBII&D 法による DLC 膜の海洋中への適用 第 2 報防食特性, 表面技術協会第 121 回講演大会講演要旨集, p. 226 (2010).
- 3) A. C. Ferrari, J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B61, p14095-14107 (2000).
- 4) E. Angelini, S. Grassini, A. E. : PECVD coatings for magnesium casting protection, la metallurgia italiana. 4, p15-20 (2006).
- 5) Horn, K, Pfuch, A, A. E. : New method for an effective corrosion protection on magnesium surfaces, metall, 63, p661-664 (2009)