

# 防食性ダイヤモンドライクカーボン薄膜の開発と そのセンサ保護膜としての応用

## *Development of Diamond-Like Carbon Films for Corrosion Resistance and Their Application for Protective Coating of Sensor Devices*

松永 崇\* 野坂 俊紀\*\* 岡本 昭夫\*  
Takashi Matsunaga Toshikazu Nosaka Akio Okamoto

(2004年7月6日 受理)

We developed diamond-like carbon films (DLC) for use as a protective coating to enhance the corrosion resistance of stainless steel surfaces deposited by penning ionization gauge discharge type plasma-enhanced chemical vapor deposition (PIG-PECVD) method. We deposited Cr and Si-C films as adhesive layers twice on stainless steel substrate by magnetron sputtering method and PIG-CVD, respectively, under DLC film. After DLC film deposition, samples were cleaned ultrasonically to remove particles and dust. Then, DLC films were deposited again to cover pinholes. Samples were immersed 72 h in acids (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and alkaline solutions (NaOH and KOH). After immersion, we analyzed solutions using ICP optical emission spectroscopy method. Corrosion resistance properties were also estimated using CPCD method. We confirmed that the developed DLC coatings have excellent properties for corrosion resistance coating. In addition, we confirmed that DLC coatings on the metal diaphragm for pressure sensor have excellent properties for corrosion resistance coating after a pressure test.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン，防食，プラズマCVD，圧力センサ

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、低摩擦係数であるため、金型表面の耐摩耗性、離型性向上のための表面コーティングをはじめ様々な分野に応用されている<sup>1)</sup>。また、耐薬品性にも優れているので<sup>2)</sup>、防食性保護膜としての応用が期待されるが、薄膜表面から基材へ貫通するピンホールの発生が問題となる。防食性向上のためにいくつかの改善策が提案され<sup>3,4)</sup>、ピンホールの発生は抑制されているが、実用化に至っていない。本研究では、

ピンホールが少なく防食性の高いDLC薄膜の開発を行った。DLC薄膜は、PIG (Penning Ionization Gauge) 式プラズマCVD法を用いて作製し、その薄膜の酸 (HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、アルカリ (NaOH, KOH) 水溶液に対する耐食性、防食性を評価した。

防食性保護膜の応用分野の一つとして、センサの保護膜が挙げられる。例えば、半導体生産設備において、腐食性ガス、溶液などに曝される厳しい環境下では、センサをその雰囲気から保護することが必要不可欠である。現在、このような環境で使用されている圧力センサは、フッ素系化合物で被覆し、保護されている。しかし、厚膜の被覆は圧力検出精度が低く、また、被覆が有機材料であるため耐久性の低下などが問題とな

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 化学環境部 化学材料系

っている。防食性DLC薄膜をコーティングした圧力センサが実用化されれば、酸、アルカリなどの腐食性ガス、溶液の圧力を精度良く測定することが可能となり、且つ、センサの耐久性も向上する。そこで、DLC薄膜を腐食環境用センサの耐環境性保護膜に適用するために、実際の圧力センサ用金属ダイヤフラム上にDLC薄膜をコーティングした。そして、金属ダイヤフラムの動圧試験前後のDLC薄膜の防食性について評価した。

## 2. DLC薄膜の作製

防食性保護膜として重要な条件は、①耐食性(薄膜自身が耐食性に優れる)、②環境遮断性(薄膜作製時に発生するピンホールを極力少なくし、腐食性ガス、溶液が基材に到達することを防ぐ)の2点が考えられる。DLC薄膜は、膜自身が比較的耐食性に優れており<sup>2)</sup>、条件①を満たすと考えられる。条件②について、ピンホールの発生は、薄膜作製現場において重要な問題である。特にDLC薄膜は、膜の内部応力が高いため成膜装置内壁に付着したDLC薄膜が剥離し易い。本研究の様に厚さ数 $\mu\text{m}$ のDLC薄膜を作製すると、付着物は大量に剥離する。剥離した付着物は、基板表面などに再付着し、ピンホール発生の原因となる。また、高い内部応力は、薄膜と基板界面の微細な剥離、膜中の亀裂の原因にもなる。その他のピンホール発生原因としては、基板表面の水分、油分などの残留物による、ガスの発生及び膜の密着力の低下が考えられる。ピンホールの発生を可能な限り抑制するためには、基板表面の清浄化、膜の内部応力の軽減、装置内の清掃、成膜前、成膜中を通して基板への異物の付着を防止することが重要である。また、クリーンルームなど、装置周辺環境も重要である。表1に薄膜の作製条件を示す。

DLC薄膜の成膜には、神港精機(株)製PIG式プラズマCVD装置(ACV-1060型)を用いた。図1に、本装置の概略図を示す。装置は、装置上部のプラズマガンと成膜室で構成されており、プラズマ生成に寄与する電子を有効利用するために、陰極(熱フィラメント)と対向して反射電極を設けている。陰極から放出された熱電子は、陽極及び注入電極から供給されるエネルギーで、プラズマガンに導入されたアルゴン(Ar)ガスをプラズマ化し、成膜室へ供給する。このプラズマガンからのプラズマを閉じ込めて高密度化( $>10^{11}\text{cm}^{-3}$ )し、かつ低圧( $10^{-2}\sim 10^{-1}\text{Pa}$ )でも大電流の放電を維持するために、成膜室の上下に設置した

表1 防食性DLC薄膜の作製条件  
Deposition conditions of DLC films for corrosion resistance

基板	SUS631 (14×17×0.3mm)
基板洗浄	メタルクリーナー→水洗→ソックスレー洗浄
成膜方法	PIG式プラズマCVD法
膜厚約6.4 $\mu\text{m}$ (中間層(Cr0.1 $\mu\text{m}$ , SiC0.1 $\mu\text{m}$ )を多層化。DLC層は2回に分けて成膜。1回目のDLC成膜後に超音波洗浄)	

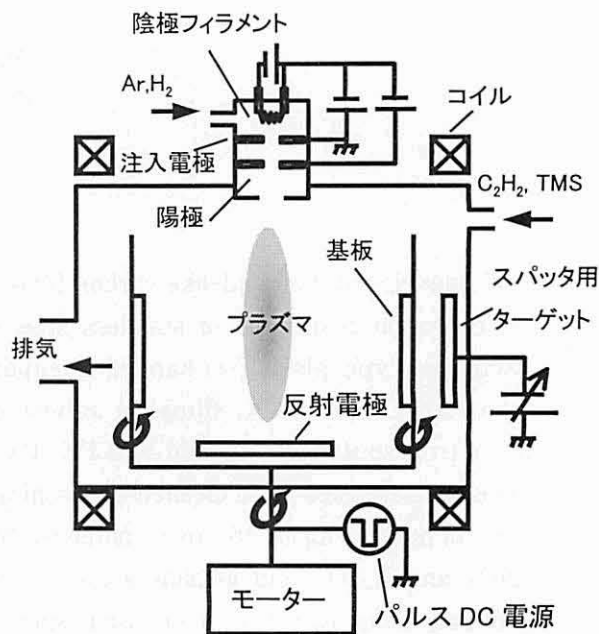


図1 プラズマCVD装置概略図

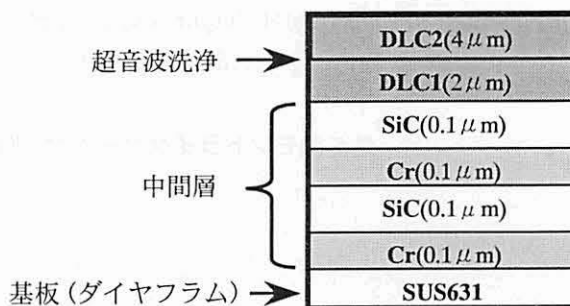


図2 DLCコーティングの断面概略図  
Schematic diagram of DLC coating

コイルによる磁場を印加し、PIG構造としている。材料ガスであるアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )ガスは、成膜室に導入され、Arプラズマにより、解離、イオン化される。基板にパルス電圧を印加することにより、プラズマ中のイオンを基板表面に供給し、薄膜を生成する。基板は、プラズマの周囲を自公転させることで、膜厚分布、膜質の均一化が可能である。図2は作製したDLC薄膜の断面概略図である。中間層のクロム(Cr)薄膜は、

装置側面の直流 (DC) スパッタ機構を用い、非晶質炭化ケイ素 (SiC) 薄膜は、テトラメチルシラン (TMS) ガスを原料に、プラズマ CVD 法を用いて作製した。膜厚はそれぞれ  $0.1\mu\text{m}$  である。SUS 基板上にこれらの中間層を成膜することで、DLC 薄膜と SUS 基板の密着性を向上させる。また、図 2 の様にこれらを繰り返し多層化することで膜の内部応力を緩和し、応力による微細な亀裂、剥離を防いでいる。中間層上に DLC 薄膜を  $2\mu\text{m}$  成膜した後 (DLC1)、試料の超音波洗浄を行った。超音波洗浄を行うことで、埃などの異物を除去し、さらに DLC 薄膜を  $4\mu\text{m}$  成膜することで (DLC2)、埃によって発生したピンホールを埋め、膜の環境遮断性を向上させた。

### 3. 防食性評価

#### (1) 浸漬試験

作製した DLC 薄膜の耐食性、および防食性能を評価するために、表 2 に示す条件で、試料の浸漬試験を行った。

SUS631 基板に、表 1 の条件で DLC 薄膜を成膜し、テフロン製浸漬試験用基板保持治具に試料を固定した。この治具は、テフロンビーカーの底に穴を開け、その穴を、DLC 薄膜を溶液側にした試料で塞ぐような構造である。本治具を使用することで、成膜面の中心部 (約  $\phi 10\text{mm}$ ) のみが、酸、アルカリ溶液に曝され、被覆の無い基板端部が浸漬されるのを防ぐことができる。浸漬時間は 72 時間、試験温度は室温である。浸漬試験後の溶液を、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分光分析装置 ((株) 島津製作所製 ICPS-2000) を用いて、溶液中への薄膜および基板の構成元素の溶け出し量を測定し、薄膜の耐食性、および防食性を評価した。

ICP 分光分析法は、発光分光分析法の一種である。装置内の真空容器に Ar ガスを導入し、容器周囲に設置したコイルに高周波を印加すると、Ar ガスが電離

しプラズマが発生する。この容器内に浸漬試験後の溶液試料を噴霧し、得られる発光スペクトルが原子に固有の波長を示すので、これらを解析することで試料溶液中に含まれる元素を ppm オーダーまで定量分析することができる。

本研究で測定した元素は、膜中の Si, Cr, 基板中の Fe, Cr である。各元素について、いずれの測定値も ICP 分光分析装置の実用上の測定限界 (約  $10^{-1}\text{ppm}$ ) 以下を示し、作製した DLC 薄膜が、これらの溶液に対して十分な耐食性および防食性をもつことが分かった。ここで、フッ酸 (HF) の場合、仮にピンホールがあれば、基板を侵食しながら被膜も同時に破壊していくので、数時間もあれば腐食は広範囲におよぶ。このような現象が観察されなかったことから、防食性の高い DLC 薄膜を作製できたと言える。

#### (2) CPCD 法を用いた薄膜の欠陥評価

薄膜の微小欠陥評価法には、3 (1) 節で述べた浸漬試験の他にも、顕微鏡法、化学的方法、電気化学的方法など様々な方法がある。ここで述べる臨界不働態化電流密度法 (Critical Passivation Current Density Method: 以下 CPCD 法)<sup>5)</sup> は、電気化学的方法の一つで、金属の臨界不働態化電流密度が、溶液中に曝されている金属の面積に比例することを利用している。つまり、金属に耐食性薄膜をコーティングした場合、薄膜の基材まで貫通するピンホールを通して溶液に露出している金属のみが活性電位域で溶解する。このことから、臨界不働態化電流密度は、薄膜のピンホールの面積に比例して変化することとなる。

表 3 に今回用いた CPCD 法の測定条件を示す。電解液は、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KSCN}$  で、測定温度は  $25^\circ\text{C}$ 、試料の測定面積は、 $7.85 \times 10^{-5}\text{m}^2$  ( $\phi 10\text{mm}$ ) である。対極には  $10 \times 100 \times 0.5\text{mm}$  の白金板を、照合電極には銀・塩化銀電極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KCl}$ ) を使用した。測定は、電解液に試験電極を浸漬後、直ちに試験電極電位を  $-450\text{mV}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) に設定し、+方向に向かって  $+400\text{mV}$

表 2 浸漬試験の条件

Experimental conditions for an immersion test	
溶液	HCl 15%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 14%, HF 20%, HNO <sub>3</sub> 15%, NaOH 15%, KOH 15%
浸漬時間	72時間
温度	室温
成膜面の中心、約 $\phi 10\text{mm}$ のみ浸漬されるテフロン治具を使用	

表 3 CPCD 法の測定条件

Experimental conditions for CPCD measurement	
電解液	$0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KSCN}$
測定温度	$25^\circ\text{C}$
測定電位範囲	$-0.45\text{V} \sim +0.40\text{V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , $3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KCl}$ )
試料の測定面積	$7.85 \times 10^{-5}\text{m}^2$ ( $\phi 10\text{mm}$ )
掃引速度	$0.38\text{mV}/\text{sec}$

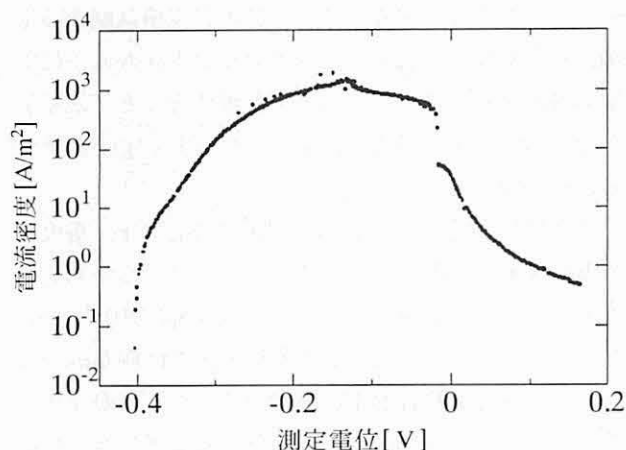


図3 0.5kmol·m<sup>-3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.05kmol·m<sup>-3</sup>KSCN溶液中におけるSUS631鋼のアノード分極曲線  
An anodic polarization curve of SUS631 substrate in a 0.5kmol·m<sup>-3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.05kmol·m<sup>-3</sup>KSCN solution at 298K

(vs. Ag/AgCl)まで掃引した。掃引速度は、0.38mV/secである。得られた電流密度を記録し、ピンホールの評価に用いた。図3に薄膜をコーティングしていないSUS631基板の、CPCD法による測定結果を示す。-0.13V付近のピークが、臨界不動態化電流密度で、この値がピンホールの面積に比例する。DLC薄膜をコーティングしたSUS631基板に、同様にCPCD法を行ったが、電流が検出されなかった。3(1)、(2)節の結果から、今回作製したDLC薄膜は、耐食性、防食性能が高いことが分かった。

### (3) DLC薄膜をコーティングしたダイヤフラムの動圧試験とその防食性評価

圧力センサ用金属ダイヤフラム(直径 18mm)上に作製したDLC薄膜の防食性を評価するため、DLC薄膜を成膜した金属ダイヤフラムに、1サイクル1sec、0~5MPaの圧力を繰り返し加圧する動圧試験を行った。加圧の繰り返し回数は、約1万回である。動圧試験前後のダイヤフラムに、HCl水溶液による浸漬試験を行い、ICP分光分析法で分析した。試験条件は、表2と同様である。その結果、動圧試験前後いずれの場合も3(1)節の結果と同様、ICP分光分析の実用上の測定限界以下を示した。このことから、作製したDLC薄膜の防食性能は、実際の金属ダイヤフラムが加圧によって繰り返し変形しても、亀裂や欠陥の発生など構造的な変化によって低下することが無かったと言える。図4に(a)動圧試験前と、(b)動圧試験後浸漬試験を行ったDLC被覆ダイヤフラムの外観写真を示す。動圧試験、浸漬試験を行っても、DLC薄膜に

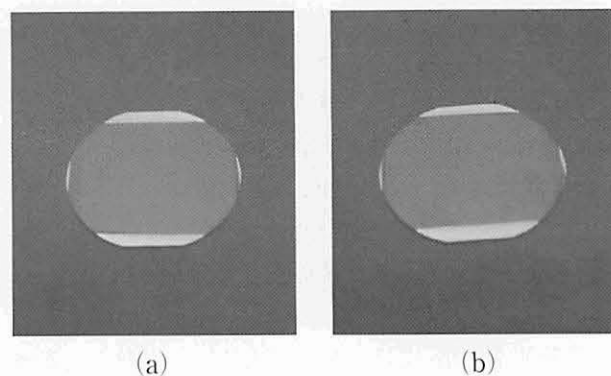


図4 DLC被覆金属ダイヤフラム(直径 18mm)の外観写真。(a)動圧試験前、(b)動圧試験及び浸漬試験後

Appearance of metal diaphragm (diameter:18mm) with DLC coating; (a) before pressure test, (b) after pressure test and immersion test

表4 DLC薄膜の各種溶液に対する防食性  
Properties of DLC films for corrosion resistance to acids and alkaline solutions

HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF	HNO <sub>3</sub>	NaOH	KOH
良好	良好	良好	良好	良好	良好

変化は観察されなかった。表4に浸漬試験、ICP分光分析法、およびCPCD法の結果を元に、今回作製したDLC薄膜の、各種溶液に対する防食性を示す。

## 4. まとめ

防食性DLC薄膜の開発を行った。Cr、SiCによる中間層を多層化し、膜の内部応力を緩和することで、応力による微細な亀裂、剥離を防いでいる。さらに、DLC1を成膜した後、試料を超音波洗浄しDLC2を成膜することで、埃によって発生したピンホールを埋め、膜の環境遮断性を向上させた。防食性DLC薄膜をSUS631基板上に作製し、浸漬試験、ICP分光分析法、CPCD法で評価した結果、いずれの方法でも測定限界以下の結果が得られた。また、DLC薄膜を圧力センサ用金属ダイヤフラム上に成膜し、動圧試験を行った後に浸漬試験、ICP分光分析法で評価した結果、動圧試験前後で評価結果に変化が無く、測定限界以下の結果が得られた。動圧試験によって薄膜に亀裂などが発生することなく、膜の基材に対する防食性を保っていると考えられる。以上のことから、今回開発したDLC薄膜は、ダイヤフラムのように形状が変化する

部材に対しても、防食性保護膜として有効であることがわかった。今後は、センサ保護膜としての実用化に向けて、腐食性ガス雰囲気、高温域での試験を行うとともに、さらに長時間の動圧試験による信頼性評価が必要である。

### 謝 辞

本報告は、平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「温度補償素子集積型特殊環境用圧力センサの開発と実用化の研究」で得られた研究結果の一部である。DLC被覆金属ダイヤフラムの動圧試験を行っていただいた日本リニアックス(株)プロジェ

クト課長の竹中宏氏に感謝する。

### 参考文献

- 1) 熊谷 泰：表面技術, 52 (2001) p.24
- 2) (社)表面技術協会編：PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 横書店 (1998) p.213
- 3) C. Srividya, M. Sunkara and S. V. Babu: J. Mater. Res., 12 (1997) p.2099
- 4) J. Koskinen, U. Ehrnsten, A. Mahiout, R. Lahtinen, J. P. Hirvonen and S. P. Hannula: Surf. Coat. Technol., 62 (1993) p.356
- 5) 特基研究会 鉄鋼の表面高機能化部会：気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, (社)日本鉄鋼協会, (1995) p.43