

イオンプレーティング法によるオキシカーバイド皮膜作製

Synthesis of Oxycarbide Film using Ion-plating

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料科

クロムオキシカーバイド膜はクロムと酸素及び炭素から成る化合物であり、非常に硬質かつ優れた耐食性能を示す特性が報告されている。しかし、汎用的な物理蒸着法であるイオンプレーティング法による成膜例はこれまでほとんど見られなかった。今回の取組みにより、クロムオキシカーバイドがイオンプレーティング法によっても成膜が可能であり、得られた皮膜が高い耐食性能や硬質な特性を有することが確認された。

1. はじめに

金属オキシカーバイドは金属と酸素及び炭素から成る化合物であり、その製法はプラズマ CVD 法により金属ヘキサカルボニルを不完全分解して、あるいは反応性スパッタリング法により二酸化炭素、メタンと金属を原料として合成して作製される。その特性としては、非常に硬質で、かつ導電性にも優れ、硫酸や塩酸中でクロム膜や SUS304 材よりも優れた耐食性を示すことが報告されている^{1)~3)}。オキシカーバイドは、ハードコーティング材として有望であるほか、燃料電池用セパレータへの適用が検討される⁴⁾等、幅広い用途が期待される材料である。しかしながら、汎用的な物理蒸着 (PVD) 法の一つであるイオンプレーティング法での成膜に関する報告はこれまでほとんどない。本研究では、金属オキシカーバイドのうちクロムオキシカーバイドの成膜についてイオンプレーティング法による成膜を試みた。得られた皮膜の特性の評価結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

2.1.1 成膜材料

皮膜合成のための材料として、反応ガスとして二酸化炭素 (純度 99.995 %) を使用し、蒸発用金属に

クロム (純度 99.9 % 以上) を用いた。

2.1.2 成膜条件

使用したイオンプレーティング装置は中空陰極放電 (HCD) 方式である不二越製 SS-2-8SP を用いた。成膜用基板には磨き鋼板 (SPCC 材、67 mm×100 mm×t0.3 mm) を用いた。成膜時の処理条件を表 1 に示す。プラズマ電流、バイアス電圧は一定とし、二酸化炭素流量を 0、45、68、90 sccm として成膜を行った。なお今回の成膜中の圧力は約 0.09 Pa、成膜室内の温度は約 400℃であった。

表 1 成膜条件

蒸発原料	クロム
プラズマ電流	180 A
バイアス電圧	-150 V
圧力	0.09 Pa
Ar	20 sccm
CO ₂	0, 45, 68, 90 sccm
温度	約400℃
時間	60 min

2.2 測定方法

膜の化学組成は SEM-EDS (日立ハイテクノロジー製 S-3500、堀場製作所製 EMAX7490H) により

測定した。皮膜の結晶構造測定はX線回折装置（リガク製X線回折装置 Ultima IV）を用いて Cu-K α 線による回折強度を測定した。硬さはマイクロビッカース硬さ試験機（アカシ製 AAV-4）を使用して、荷重 98 mN におけるビッカース硬さを測定した。耐食性の評価はアノード分極測定及びキャス試験により行った。アノード分極測定条件は、試験溶液に硫酸 1 mol/L を用い、液温 23°C で自然電位から 1.2 V まで 20 mV/min でアノード掃引したときの電流値を計測した。キャス試験はキャス試験機（スガ試験機製 CYP-90A）を用いて、試験温度 50°C、試験 8 時間後の評価面の状態をレイティングナンバ（RN）法により判定した。膜厚は不二越製球面穴開け装置及びキーエンス製レーザ顕微鏡 VK-9500 を用いて、 ϕ 20 mm の金属球を使ってカロテスト法により顕微鏡で観察して研磨痕形状から膜厚を算出した。今回成膜した条件ではいずれも約 4 μ m の膜厚であった。

3. 結果

3.1 膜組成

図 1 に得られた膜の組成を示す。膜はクロム、酸素、炭素の化合物であった。また、膜の C/O 比は概ね 1/2 となり、反応ガスである二酸化炭素の化学量論比に一致した。反応ガス流量の増加によりクロム含有比が低下する傾向を示した。

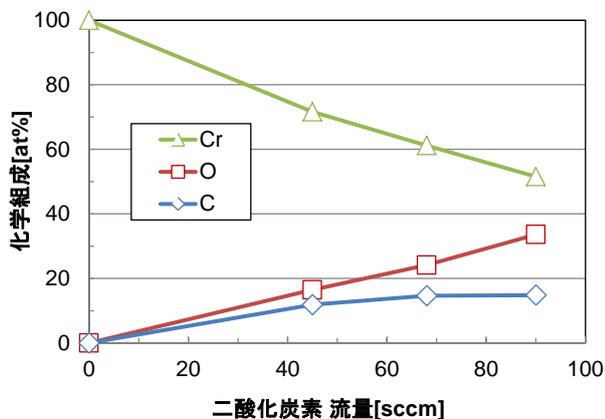


図 1 膜組成

3.2 結晶構造

図 2 に膜の X 線回折パターンを示す。2 θ =43°付近

及び 64°付近に回折線が認められ、これは門らが反応性スパッタリングで作製したクロムオキシカーバイド³⁾の回折パターンにある (200) 及び (220) 回折線に一致した。また、反応ガス流量を増すことにより、(200) 回折線が強くなる傾向が見られた。

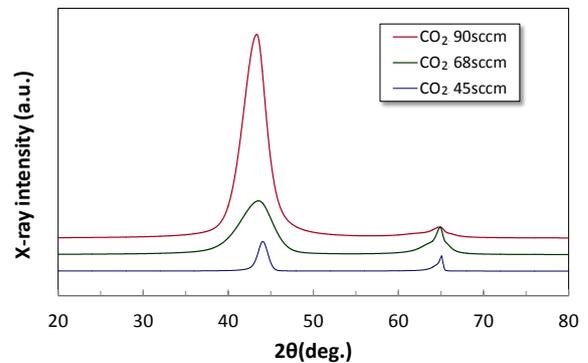


図 2 膜の X 線回折パターン

3.3 硬さ

図 3 に膜のビッカース硬さを示す。反応ガス流量 90 sccm で作製した膜で 1100HV、68 sccm の膜で最も高い硬さ 1600HV を示した。

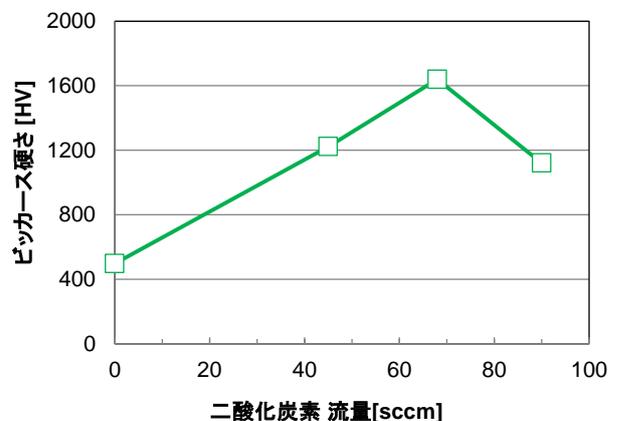


図 3 膜の硬さ

3.4 キャス試験

表 2 にクロムオキシカーバイド膜、クロム膜、SUS304 材、鉄 (SPCC) 材のキャス試験結果を示す。SPCC 材は激しく腐食し RN0 であった。一方、SUS304 材は腐食欠陥が認められず RN10 であった。クロムオキシカーバイド膜は、反応ガス流量 90 sccm で作製したクロムオキシカーバイド膜が最も良好な状態にあり RN9.5 であった。

表2 キャス試験結果

サンプル		RN
SPCC材		0
Cr膜	CO ₂ 0sccm	7
Cr(C,O)膜	CO ₂ 45sccm	8
Cr(C,O)膜	CO ₂ 68sccm	9.3
Cr(C,O)膜	CO ₂ 90sccm	9.5
SUS304材		10

3.5 アノード分極測定

図4に反応ガス流量90 sccmでSUS304基板上に作製したクロムオキシカーバイド膜、SUS304材、鉄材(SPCC)のアノード分極測定結果を示す。クロムオキシカーバイド膜は、自然電極電位がSUS304材よりも貴側にあり、SUS304材に存在する活性溶解域が存在しない特徴を有する。また、SUS304材と比べて不動態維持電流が低く、過不動態域となる電位も貴側にある。これらの傾向から、作製したクロムオキシカーバイド膜は、SUS304材との比較において、十分に耐食性能を有する材料であることが示された。

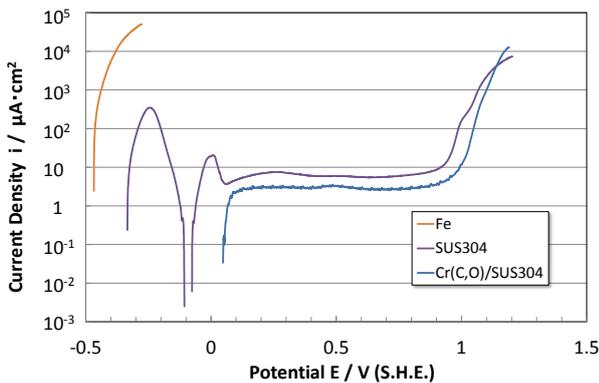


図4 アノード分極測定結果

4. おわりに

クロムオキシカーバイド膜は、イオンプレーティング法による成膜例がこれまでほとんど見られなかった。今回の実験によって、イオンプレーティング法によっても成膜が可能であることが確認された。二酸化炭素を反応ガスとして成膜したクロムオキシ

カーバイドの評価結果を示す。

- ・化学量論比 C/O=1/2 となる膜が得られた。
- ・膜硬さは最高 1600 HV のものが得られた。
- ・鉄基板上に膜厚 4 μm のクロムオキシカーバイド皮膜を有する試験片に対してキャス試験を行ったところ、最も良好なもので RN9.8 となり、耐食性能の高い皮膜であった。
- ・アノード分極測定を行ったところ、クロムオキシカーバイドは SUS304 材と比較して十分な耐食性能を有することが示された。

謝辞

本研究を行うにあたり、北斗電工株式会社秋元様にアノード分極測定のデータ取得にご協力頂きました。深くお礼申し上げます。また、本研究は、財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して行いました。

参考文献

- 1) 門哲男, 荒木道郎; プラズマ CVD 法により作製したクロムオキシカーバイド皮膜の特性, J.Vac.Soc.Jpn, 32(3), p.274-276 (1989).
- 2) T. Kado and Y. Noda; Characteristics of Chromium Oxycarbide Thin Film Prepared by Plasma-Assisted CVD Method, J.Electrochem.Soc, 136(8), p.2184-2187(1989).
- 3) 門哲男; 誘導結合型高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタリング法による金属オキシカーバイドの合成, J.Vac.Soc.Jpn, 47(8), p.638-643 (2004).
- 4) 特許第 4604164 号「燃料電池セパレータ及びその製造方法」