ステンレス鋼上に成膜された酸化物皮膜の欠陥評価 — 電気化学的手法と光学的手法の比較 —

李 鍾樂*, 増田 正孝**, 林 安德**

Evaluation of Pinhole Defects in Oxide Films Coated on Stainless Steel — A Comparison of Electrochemical and Optical Techniques —

Jong-rark LEE*, Masataka MASUDA** and Yasunori HAYASHI**

PVD and CVD ceramic coatings have been developed to improve the corrosion resistance of stainless steel. In films coated by processes such as rf sputtering, piercing defects such as pinholes inevitably exists and these defects play a significant role in corrosion. In this study, various oxide films were coated on stainless steel by rf sputtering and pinhole defects in the coating films were evaluated using an electrochemical and an optical technique. The electrochemical technique was to evaluate the total defect area of the film using the value of the critical passivation current density in the course of anodic polarization in an $0.5\text{kmol/m}^3\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{kmol/m}^3\text{KSCN}$ solution, which restricts the passivation of the substrate steel. The optical technique was to evaluate film defects by observing the dynamic scattering of liquid crystal molecules induced by current flow through the film defects (a liquid crystal was inserted between the oxide film and a transparent electrode). The defect probabilities of the films obtained through the two techniques showed good agreement. The optical techniques can observe the defects in films non-destructively, though it is limited to use with insulating films on conductive substrates.

Key Words: Defect of Film, Liquid Crystal, Dynamic Scattering, Critical Current Density, RF Magnetron Sputtering

1. 緒 言

ステンレス鋼は安定な不動態皮膜を有する高い耐食性材料として広く用いられている。しかし、ステンレス鋼の耐食性は腐食環境に大きく依存し、ハロゲン化物存在下や還元性環境などの特殊条件下では、不動態皮膜は局部的あるいは全面的に破壊され、腐食を生ずる場合がある^{1)~3)}。したがって、腐食性環境で使用される金属材料として更に耐食性に優れた材料の開発が必要とされている。近年、高い耐食性を目的として、優れた表面処理性能を有するCVDやPVDなどの薄膜形成技術を利用したセラミックコーティングが研究されている^{4)~6)}。これらの方法で被覆すると、部分的には高い耐食性を持つセラミック薄膜を作製することができるが、成膜した数 μm の厚さの膜中にはピンホールなどの欠陥が不可避免的に存在する^{7)~8)}。したがって、耐食性を増すためには、成膜法、成膜条件を最適化することにより、成膜の欠陥を減らすことが不可欠であり、そのためには、その欠陥を定量的に評価する手法の確立が重要であると考えられる。

これらの被覆鋼材の皮膜の微小欠陥評価法として、電気化学的測定により活性態ピーク電流を評価に使用する臨界不動態化電流密度法⁹⁾は、①腐食環境と類似の環境中で測定評価できる、②極めて鋭敏な計測が可能、③定量的評価が可能、という特徴があるため、最近広く用いられている。また、光学的方法である液晶塗布法は非破壊検査法として用いられる。ネマティック液晶のダイナミックスキャタリング現象を用いて微小欠陥を検出する非破壊検査法を初めて提案したのは、Keenで、絶縁ゲートICの非破壊検査法として提案した¹⁰⁾。また、他の論文も^{11)~12)}、ネマティック液晶が絶縁体皮膜に存在する欠陥を検出する非破壊検査に有効であることを示している。

本研究では、RFマグネトロンスパッタリングにより、いろいろな酸化物ターゲットを用いてステンレス鋼材上に酸化物皮膜を作製して、これらの被覆鋼材の欠陥の評価について研究を行った。欠陥の評価方法には臨界不動態化電流密度で評価する電気化学的手法と、液晶を用いて評価する光学的手法を用い、この両方法の関連性と妥当性についても考察を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

酸化物皮膜の作製には発振周波数13.56MHzのRFマグネトロンスパッタリング装置(日本真空技術㈱、

*九州大学 大学院 (〒812-81 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) Graduate School, Kyushu Univ. (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-81)

**九州大学 工学部 (〒812-81 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) Fac. of Eng., Kyushu Univ. (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-81)

BC 2227) を使用した。用いたすべての基板 (ステンレス鋼 SUS 410) はエメリー紙 #2000 まで研磨した後, 研磨用アルミナ懸濁液 ($0.3\ \mu\text{m}$) を用いて鏡面仕上げをし, アセトンで脱脂して実験に供した。ターゲットは Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 (アルバックマテリアル社製) を用いた。ターゲットと基板の距離は 60mm とし, 水晶振動子による成膜コントローラ (アルバック製 CTRM-5000) で膜厚をモニターしながら成膜を行った。また, 皮膜の厚さは, 膜厚依存性を測定するもの以外は $1\ \mu\text{m}$ とした。スパッタリングガスには純度 99.995% の Ar を用い, 雰囲気圧は Al_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 の場合は 0.133Pa , TiO_2 , ZrO_2 の場合は 0.4Pa , スパッタ出力は 150W とした。成膜中の基板温度制御は行っていない。

2. 2 酸化物被覆鋼材の欠陥評価法

2. 2. 1 電気化学的評価法 (CPCD法)

酸化物被覆鋼材の欠陥率の評価には標準的方法として臨界不動態化電流密度法 (Critical Passivation Current Density Method : CPCD法) を用いた^{9), 13), 14)}。この方法は $0.5\text{kmol/m}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{kmol/m}^3\ \text{KSCN}$ の溶液で, 走査速度 20mV/s でアノード分極したときの臨界不動態化電流密度 (I_a) で欠陥面積率を評価するものである。ここで, アノード溶解は皮膜の溶解でなく下地鋼成分の溶出だけであることを確認した。すなわち, 実験溶液中に不動態保持状態で被覆鋼材を 60 分間保持し, その溶液を ICP 質量分析した結果, 溶液中のイオンとして, Fe, Cr, Ni などの鋼材中の元素のみしか検出されず, 分析精度範囲内で, 被覆した酸化物皮膜の溶液への溶出はないものとみなせた¹⁵⁾。

2. 2. 2 液晶法

本法はネマティック液晶の DSM (Dynamic Scattering Mode) を利用するもので^{16), 17)}, 皮膜欠陥部を通して局部的に電流が流れる様子を可視化することができる。液晶を用いた皮膜欠陥検出の測定原理図を図 1 に, ネマティック液晶のダイナミックスキャタリング現象の模式図を図 2 に示す。液晶としては, NBBA (p-methoxybenzylidene-p-butylaniline) や EBBA (p-ethoxybenzylidene-p-butylaniline) などのネマティック液晶が用いられている¹⁷⁾。本実験ではガラス基板上に I. T. O (Indium Tin Oxide) をつけた透明電極と酸化物被覆鋼材との間にネマティック液晶 (東京化成工業㈱, TK-LQ 1048) を挟んで, 定電圧装置を用いて, 透明電極と試料の間に電圧を印加した。

これらの液晶分子は長い楕円体形状をしており, しかも誘電異方性をもっている。また, 通常の等方性液体にくらべ, 可視光の散乱強度は $10^6 \sim 10^8$ 倍と極めて大きく, 厚い液晶は不透明である。これを図 1 に示すように, 数十 μm 以下の厚みになるように, 2 枚の平行平板透明

Fig. 1 Schematic representation of the defect observation method using a liquid crystal.

Fig. 2 Dynamic scattering mode (DSM) of a nematic liquid crystal.

電極と被覆鋼材の間に注入すると, 電場を印加しない状態 (図 2 (a)) ではこれらの楕円体形状の液晶分子が電極表面に拘束されてプレーナ配向し, 十分に厚みが小さいため透明となる。しかしこれに電場を加えると (図 2 (b)), 液晶分子は短軸方向に双極子モーメントをもっているために, 電極面に平行に配向する。電場を大きくすると (図 2 (c)), ピンホール欠陥を通して下地金属から液晶分子に電子が移行し, イオン化した液晶分子は陽極へ移動していく。この運動により周囲の液晶分子に “揺

らぎ”のような動きが生ずる。すなわち、電極から電荷が液晶中へ注入され、液晶分子が帯電し、イオン泳動し始める。このとき、泳動抵抗を減少させようとして、分子軸が流れた方向に揃ってくる。さらに電場を大きく増加させると(図2(d)), 皮膜欠陥を通して流れる電流により液晶分子の泳動は激しくなり、近傍の分子が擾乱され、その部分で光が散乱され不透明となる。これがネマティック液晶のダイナミックスキャタリング現象である。通常は液晶の抵抗率が極めて大きく、イオン電流が流れにくいので、水やイオン伝導性の物質を液晶に微量添加して、DSMモードを起こりやすくする。

本研究では、被覆鋼材と透明電極との間で20V以上の高電圧を印加した。皮膜欠陥を通して流れる電流により液晶分子が泳動、擾乱され、DSMを生ずる。透明電極側から光学顕微鏡でこれを観察するとDSMを生じている部分は渦状の暗部として検出される。ここで、所定面積中の欠陥個数の計測をランダムに多数回繰り返し、その個数を統計処理し単位面積当たりに換算し、被覆鋼材の欠陥率を評価した。

3. 結果と考察

3.1 CPCD法による皮膜欠陥の評価

CVD法もしくはPVD法などでセラミックコーティングした皮膜中では種々の欠陥が存在し、特にピンホール欠陥が耐食性に大きな影響を与え、この欠陥が起点になり腐食が進行することが知られている。そこで、ピンホール欠陥の量を欠陥面積率として定量的に評価することができる臨界不動態化電流密度法によってピンホール欠陥量を評価した。図3は、CPCD法により測定した臨界不動態化電流密度と各種の酸化皮膜の厚さとの関係を示したものである。酸化皮膜被覆したすべての試料について、皮膜の膜厚の増加につれて、臨界不動態化電流

Fig. 3 Relation between the critical passivation current density and the thickness of oxides measured in the solution of $0.5\text{kmol/m}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{kmol/m}^3 \text{KSCN}$.

密度は減少している。欠陥面積率は臨界不動態化電流密度に比例するとみなせるため、欠陥面積率も皮膜厚さの増加とともに減少することが分かる。また、それぞれの酸化皮膜における減少率は異なり、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 では欠陥率の対数が厚さに対して直線的に減少しているが、他の酸化皮膜では欠陥率の減少が直線的ではなく、特に、 TiO_2 では一定の値に漸近している。皮膜の欠陥が成膜中に形成され、その形成途中において常に欠陥の発生確率が一定でかつ、それまでに生成した皮膜の構造による履歴効果がない場合、単位時間に形成される膜の被覆率を θ とし、その膜厚を δ とすると、その厚さ δ の膜の欠陥率は $(1-\theta)$ で与えられる。時間 t の間に、厚さ d まで成長したとすると、

$$d = \delta t$$

この時の全膜を通しての欠陥率 f は $(1-\theta)^t$ となる。

したがって、

$$f = (1-\theta)^t = \{(1-\theta)^{1/\delta}\}^d$$

となる。 $\log f$ は d の1次関数となるはずである。しかし、この図から分かるように直線からずれる皮膜が存在する。これは、皮膜の欠陥が皮膜の成長過程において、それまでに生成された皮膜欠陥に影響されて生ずるモデルを支持するものである。すなわち、皮膜成長とともに減少する欠陥と、皮膜の成長には無関係に存在する欠陥が競合して皮膜の欠陥状態を決定していると思われる。

3.2 液晶法における印加電圧の影響

ネマティック液晶を図1のように設置し、電圧を印加

Fig. 4 Dynamic scattering images at various applied voltages for Al_2O_3 coated on SUS 410 (film thickness = $1.0\mu\text{m}$).

すると、液晶分子は印加電圧の大きさによって影響を受け、欠陥の大きさや欠陥の個数に変化が現れる。印加電圧の大きさによる、液晶のDSMの模様の変化を光学顕微鏡で観察したのが図4である。図4(a)~(d)は、SUS 410鋼上に Al_2O_3 を $1\mu\text{m}$ の厚さで被覆した試料について、印加電圧を0V, +20V, +40Vおよび-40Vかけた場合の様子である。図4(a)は電場を印加しない場合で、黒い部分は表面の不均一な皮膜を示している。また、この表面の凹凸により気泡が混入している部分も一部に観察される(図中の矢印の部分)。図4(b)~(d)から分かるように、電圧を印加した場合に、DSMにより渦状の黒色の部分が現れる。この黒色の部分は図2で説明したように液晶の流動によるもので、高速で変動しており、その動きから、皮膜の凹凸部などの貫通欠陥でないものとは容易に識別できる。また、印加電圧を変化させると、印加電圧が大きくなるにしたがって、液晶分子の揺らぎの黒い渦がだんだん大きくなり、また個数も増加することが分かる。さらに、(+)電圧を印加した場合(図4(c))と(-)電場を印加した場合(図4(d))の場合を比較すると、(+)電場を印加した場合の欠陥の個数が(-)電圧を印加した場合のものよりも明らかに多くなることが分かる。このようにかける印加電圧の極性によってDSMに差異が現れるのは、負に帯電した液晶分子の泳動方向が異なるためだと思われる。また、この図4からも明らかなように、皮膜の表面の欠陥部と見える部分のすべてで電流が流れるのではなく、特定の部分でのみDSMが観察される。これはDSMが電流が流れる欠陥部のみに生ずるため、通常の光学的な観測では識別できない真の貫通欠陥のみを検出しているためである。

3.3 液晶法による皮膜欠陥の観察

液晶法では局所的な電流をDSMとして検出するため、全面に電流が流れる場合は、当然のこととして、検出不能となる。その例としてSUS 410鋼上に TiO_2 を被覆した試料のDSMの模様を図5に示した。この試料の場合

Fig. 5 Dynamic scattering image for TiO_2 coated on SUS 410 (film thickness = $1.0\mu\text{m}$, applied voltage = 40V).

Fig. 6 Dynamic scattering image for SiO_2 coated on SUS 410 (film thickness = $1.0\mu\text{m}$, applied voltage = 40V).

Fig. 7 Change of defect density measured from the DSM of nematic liquid crystal with the film thickness of various oxides coated on steel.

は、成膜条件が不適切であったため、酸化物に構造的に酸素欠乏相が存在する皮膜であり、この皮膜は電気伝導度が高く、ほとんど全面で電流が流れた。このため、皮膜全面でDSMが生じ、ピンホール欠陥を検出できず、視野全面で液晶が流動するのが観察される。これに対して、図6に示したようにSUS 410鋼上に SiO_2 を被覆した試料の場合は、絶縁体となり、いくつかのピンホール欠陥がDSMで確認できた(矢印の部分)。

液晶法では表面の凹凸が著しい試料では液晶の厚みを一定とすることが困難となり、欠陥検出が困難となる。また、イオン泳動を生ずる欠陥は原理的にはすべて検出可能であるが、あまりに小さい欠陥では、流れる電流も小さくDSMでの液晶分子の流動が小さくなり、十分な光コントラストが得られず、欠陥として検出されないことが考えられる。さらに、隣接する欠陥の間隔が狭い場合も、DSMが重なり、それぞれの欠陥を分離して確認することが困難となる。欠陥の大小は流れる電流の大小となり、DSMの大きさの差として検出可能であるが、

Fig. 8 Relation between the defect probabilities determined by two different methods, CPCD method and DSM of liquid crystal.

円形か方形かなどの欠陥形状の差異を明らかにすることが困難である。また、液晶層厚み、印加電圧により DSM の状態が変化するため、定量化を困難なものとしている。簡単な方法としては、電圧を印加した場合と印加しない場合での黒色部の面積変化を画像処理することにより定量化することが考えられる。

以上に述べたように、液晶法にも幾つかの限界や欠点があるが、皮膜を非破壊で、しかも、直接目に見える形で貫通欠陥を検出できることは、他の欠陥検出方法と比較しても、非常に有用であると言える。

図 7 は、液晶法で測定した皮膜欠陥率と厚さの関係を示したものである。これから、測定したすべての試料において、膜厚が厚くなるにつれて、液晶法で測定した皮膜欠陥率は徐々に小さくなり、膜厚 1 μm 以上になると皮膜欠陥率の減少は鈍っている傾向を見せている。ここで、TiO₂ を 0.5 μm の厚さで被覆した試料の場合には、前述したように試料の全面から電流が流れ皮膜欠陥率を求めることができなかった。また、液晶法で測定した皮膜欠陥率の減少の傾向は、図 3 の CPCD 法で測定したものとほとんど同じ傾向を示している。また、ZrO₂ と TiO₂ で被覆した試料の場合、他の酸化物皮膜よりも、皮膜欠陥率は大きい値となっている。

3. 4 CPCD 法と液晶法による皮膜欠陥率の比較

図 8 は、種々の酸化物で膜厚を 1~3 μm に成膜した試料における、CPCD 法で測定した臨界不動態化電流密度 (I_a) と液晶法で測定した皮膜欠陥率 (D) との関係を示したものである。この図から、CPCD 法と液晶法で得られた皮膜欠陥率との間にはほぼ傾き 1 の直線で近似できるが、これからのわずかなずれは液晶法での欠

陥率では欠陥の大きさを考慮していないためだと考えられる。このことを加味しても、両結果はよい線形関係が成立しているといえ、両方法とも皮膜欠陥の評価法として有効であると結論付けられる。

4. 結 論

RF マグネトロンスパッタリングにより種々の酸化物で作製した酸化物被覆鋼材の欠陥率を、CPCD による電気化学的手法と液晶法による光学的手法によって計測し、比較検討した結果、次のような結果を得た。CPCD 法の臨界不動態化電流密度で得られた皮膜欠陥率とネマティック液晶を用いる液晶法で得られた欠陥率は良い直線関係が得られ、二つの方法は皮膜欠陥率の評価法として適当である。また、液晶法は下地が伝導体で、皮膜が絶縁体の場合だけに適用できるが、非破壊であり、欠陥位置の検出が可能であることから、皮膜欠陥検出法として有用であることが確認できた。

(Received August 31, 1995; Accepted October 7, 1995)

文 献

- 1) 日本学術振興会編; 金属防食技術便覧, p. 294 (日刊工業新聞社, 1972)
- 2) 長谷川正義; ステンレス便覧, p. 201 (日刊工業新聞社, 1973)
- 3) 日本表面化学会編; 表面科学の基礎と応用, p. 675 (蝸エヌ・ティー・エス, 1991)
- 4) 原 泰弘, 菅野 裕; 材料と環境, 43, 93 (1994)
- 5) 杉来克久; 鉄と鋼, 70, 637 (1984)
- 6) 日本鉄鋼協会編; 気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, p. 3 (1995)
- 7) 表面技術協会 (編); PVD・CVD 皮膜の基礎と応用, p. 270 (慎書店, 1994)
- 8) 杉本克久, 原 信義, 呉 徹; 日本鉄鋼協会, CAMP-ISIJ, 7, 528 (1994)
- 9) 杉本克久; 第 95 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 1 (1993)
- 10) J. M. Keen; *Electron. Lett.*, 7, 432 (1971)
- 11) A. K. Zakzouk, W. Eccleston and R. T. Stuart; *Solid-State Electronics*, 19, 134 (1976)
- 12) A. K. Zakzouk, R. T. Stuart and W. Eccleston; *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1151 (1976)
- 13) 腐食防食協会 (編); コロージョン・トゥデイー腐食科学・防食技術の現状一, 腐食および不動態皮膜の電気化学測定法, p. 11 (1991)
- 14) Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee, M. Kojima; *Materials Science and Engineering* (1995), to be published
- 15) 李 鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林 安徳; 日本鉄鋼協会, CAMP・ISIJ, 7, 536 (1994)
- 16) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni and L. A. Barton; *Proceedings of the IEEE*, 56, (7), 1162 (1968)
- 17) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni and L. A. Barton; *IEEE Transactions on Electron Devices*, ed-17, 22 (1970)
- 18) 日本鉄鋼協会編; 気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, p. 63 (1995)