

人工不働態皮膜の性質

杉 本 克 久*

Nature of Artificial Passivation Films

Katsuhisa SUGIMOTO

1. 人工不働態皮膜の概念

人工不働態皮膜 (Artificial passivation film) とは、高耐食性金属・合金上に自然に生成する不働態皮膜の組成、厚さ、構造を模擬して人工的に形成した極薄酸化物防食被覆のことである^{1)~3)}。衆知のように、Fe 基や Ni 基のステンレス合金、Ti, Ta, Zr などのバルブ金属は、自発的にかあるいはアノード酸化によって 1~5 nm 程度の厚さの不働態皮膜 (これを自然不働態皮膜と呼ぶことにする) を形成し、極めて高い耐食性を示す。なかでも、高 Cr ステンレス合金や Ta などのはかなりの高濃度の塩化物溶液や酸にも耐えることができ、これらの上の不働態皮膜は薄くても極めて優秀な防食機能を有していると言える。したがって、このような不働態皮膜を人工的に合成することができれば、低耐食合金をステンレス合金に変えることが可能となる。人工不働態皮膜は、電子あるいは磁気デバイス用の希土類合金など、耐食性が悪いがデバイスの機能上厚い防食被覆は使用できない合金の防食のためには、極めて有用になるものと予想される。

2. 人工不働態皮膜の設計

人工不働態皮膜のモデルになるステンレス合金上の自然不働態皮膜の厚さ、組成、構造、組織、光学的・電気的性質などに関しては、最近の in-situ あるいは ex-situ 表面解析技術の進歩によってかなり明らかにされている^{4)~6)}。どのような厚さ、組成になれば、高濃度の塩化物溶液や酸に耐えられるようになるかについては、ほぼ分かったと言って良い段階になっている。したがって、自然不働態皮膜の解析データは人工不働態皮膜作製の際の一つの目安になり得る。しかし、自然不働態皮膜の性状は下地合金の条件 (組成、組織など) や溶液側の条件 (電解質の種類、pH など) によって大きな制約を受けるので、自然不働態皮膜は必ずしも理想のモデ

ルとはなり得ない。表 1 に、自然不働態皮膜の長所と短所をまとめて示した。人工不働態皮膜の作製に際しては、自然不働態皮膜の長所を活かしかつ短所を排除した、防食上最も合理的な設計がなされなければならない。さらに、人工不働態皮膜には、自然不働態皮膜にない機能を取り入れるべきであろう。表 2 には、予想される人工不働態皮膜の長所と短所をまとめておいた。

以上のように考えると、人工不働態皮膜としては、(i) 自然にはできない性状の高耐食性単層皮膜か、あるいは (ii) 複数の機能を有する多層皮膜、を作製するのが良いように思われる。(i) は Ta, Ti などの高価でかつ高耐食性の金属の上の酸化皮膜や高 Cr 高 Ni ステンレス合金上の複合酸化物皮膜などがそのモデルになり得るが、(ii) は人工不働態皮膜独特の領域である。図 1 に、このような多層人工不働態皮膜の設計思想を示した。上層は耐食性を受け持つ層であり、極めて緻密な高耐食性物質である必要がある。中間層は、上層と下層を接合する働きをすると同時に、いろいろな機能を付与された層

表 1 自然不働態皮膜の長所と短所

〈長所〉	①	自然に高い耐食性の皮膜が得られる
	②	自己修復性がある
	③	下地との密着性が極めて良い
〈短所〉	①	組成が生成条件で変化する
	②	環境不純物を含有する
	③	結晶構造を制御できない
	④	耐食性以外の機能は乏しい

表 2 人工不働態皮膜の長所と短所

〈長所〉	①	最も理想的な組成の皮膜を合成できる
	②	任意の結晶構造が得られる
	③	極めて高い耐食性の皮膜が得られる
	④	複合皮膜、多層皮膜を作製できる
	⑤	耐食性以外の機能を複合化できる
〈短所〉	①	作製に高度な技術が必要
	②	製造コストが高い
	③	自己修復性を付与することが難しい

平成 3 年 1 月 30 日受付 (Received Jan. 30, 1991) (依頼解説)

* 東北大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

Key words: artificial passivation films; corrosion-resistant oxide films; complex oxide films; multilayer oxide films; metalorganic chemical vapor deposition.

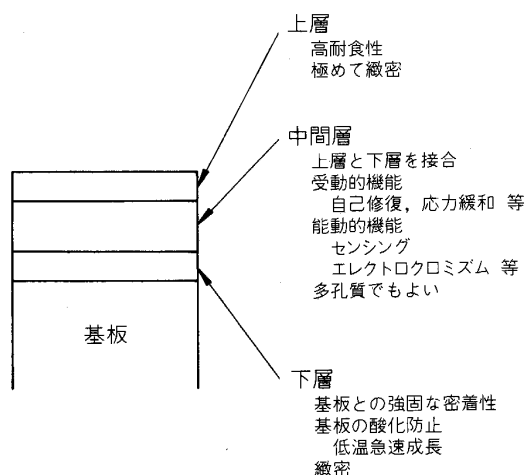


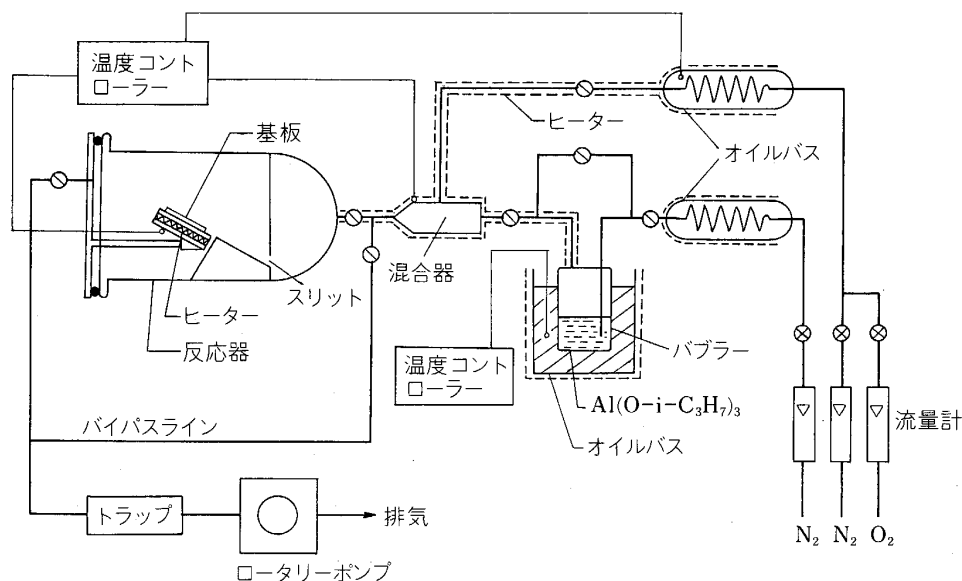
図1 人工不働態皮膜の構成

である。例えば、受動的機能としては、自己修復や応力緩和などの機能が考えられる。また、能動的機能としては、センシング機能やエレクトロクロミズム機能などが考えられる。したがって、この層はさらに多数の層によって構成されても良い。また、この層は必ずしも緻密である必要はなく、応力緩和などを考えると、コントロールされたポア密度を有する多孔質構造であっても良い。下層は基板との密着性を受け持つ層である。したがって、この層は熱膨張係数が基板のそれに近く、また、基板との結合力が大きい物質である必要がある。さらに、基板の酸化を防止するため、低温で急速に基板を被覆することも重要である。以上のような条件を満たした多層人工不働態皮膜はまだできていないが、表面機能材料としての薄膜被覆は、このような理想に向かって努力すべきであろう。

3. 人工不働態皮膜の作製法

人工不働態皮膜の作製法としては、PVD（物理蒸着）やCVD（化学気相析出）に属するいくつかの薄膜作製技術が考えられる。高真空を利用したPVDによれば、一般に高純度の皮膜を形成することができるけれども、防食被覆のように緻密さ、密着性、付回り性を重視する場合には、基板表面での化学合成を利用しているCVDの方が優れているように思われる。特に、有機金属化合物を原料ガス源とする有機金属化学気相析出法（Metalorganic chemical vapor deposition process: MOCVD法）には、(i)比較的低温（ $< 623\text{ K}$ ）で化合物薄膜を合成できる、(ii)急峻な組成変化の多層膜を作ることができる、(iii)皮膜の純度が高く欠陥が少ない、などの特徴があるので、人工不働態皮膜の作製に適している。

酸化物薄膜のMOCVDにおいては、多くの場合、有機金属化合物の液体が原料として用いられている。原料を加熱して気体にし、これを反応器に導いて他のガスと基板上で反応させ、目的の酸化物薄膜を得ている。原料の蒸気圧が高いときには常圧MOCVD装置が使用されるが、原料の蒸気圧が低いときには低圧MOCVD装置が使用されている。図2に、 Al_2O_3 薄膜の析出に使用されている低圧MOCVD装置の概略を示す¹⁰⁾。この装置では、原料ガスとしてのアルミニウムイソプロポキシド（Aluminium isopropoxide, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ）が用いられている。原料ガスと反応ガス（ここでは O_2 ）とが良く混合されるように、反応器の前に混合器が設置されている。また、反応器には、導入された混合ガスが基板表面上を層流となって流れるように、スリットを有する仕切板が設けられている。このようにすることによって、基

図2 液体原料を用いる低圧MOCVD装置¹⁰⁾

板上に均一な厚さの薄膜を作ることができる。

原料ガスをテトライソプロピルチタネート (Tetra-isopropyl titanate, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) に換えれば TiO_2 薄膜¹¹⁾ が, ペンタエトキシタンタル (Pentaethoxy tantalum, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) に換えれば Ta_2O_5 薄膜¹²⁾¹³⁾ が, そして, テトライソプロポキシジルコニウム (Zirconium tetra-i-propoxide, $\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$) に換えれば ZrO_2 薄膜¹⁴⁾ が得られる。

揮発性の高い固体原料も, 酸化物薄膜の合成に用いることができる。鉄 (Ⅲ) アセチルアセトナート (Iron (Ⅲ) acetylacetonate, $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$) を用いれば Fe_2O_3 薄膜が, クロム (Ⅲ) アセチルアセトナート (Chromium (Ⅲ) acetylacetonate, $\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$) を用いれば Cr_2O_3 薄膜が, そしてニッケル (Ⅱ) アセチルアセトナート (Nickel (Ⅱ) acetylacetonate, $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$) を用いれば NiO 薄膜が得られる¹⁵⁾。

人工不動態皮膜のような極薄皮膜を形成する場合には, 膜厚のコントロールは重要である。後述するように, MOCVD においては, 析出時間の経過と共に膜の性状が変わることが多い。そのため, CVD 反応器に光学窓を取り付けて, 薄膜の成長過程をエリプソメトリーによって in-situ 解析することが試みられている¹¹⁾¹³⁾。このような解析によって, 薄膜の厚さと光学定数の時間的変化を知ることができる。図3に, テトライソプロピルチタネートを原料ガス, O_2 を反応ガスとした TiO_2 の常圧 MOCVD に使用された光学窓付きの反応器を示す¹¹⁾。光学窓は, 入射角, 反射角それぞれ 60° の位置に取り付けられている。窓の手前にはシャッターがあり, このシャッターは窓への析出を防ぐために測定時のみ開けられる。また, この反応器においては, 原料ガスと反応ガスの混合ガスを正面の導入管から上向きに導入し, そして反応器の下部から排気している。蒸気圧の高い原

料を用いる常圧 MOCVD の場合には, このようなガス導入-排気方式をとることにより, 基板全面に均一に薄膜を成長させることが可能である。

4. 単一酸化物単層人工不動態皮膜とその性質

高耐食性ではあるが高価であるため容易には利用することができない Ti, Ta, Zr などの上の不動態皮膜を人工的に合成することが試みられている。図4は, ペンタエトキシタンタルを原料ガス, O_2 を反応ガスとした Ta_2O_5 薄膜の MOCVD において, 膜厚の時間的変化をエリプソメトリーによって in-situ 測定した結果を示す¹³⁾。基板には Pt が使用されている。いずれの基板温度においても, 膜厚-時間曲線には変曲点があり, 析出の初期と後期とでは成長速度が異なっていることが分かる。析出初期の成長は直線則に従っているが, 後期の成長は必ずしも直線則ではない。このようなことは, 析出時間の経過と共に析出する, あるいは析出した, 薄膜の性質が変化することを意味している。また, 基板温度の高低と成長速度の大小の関係も必ずしも比例関係にはない。このことも, 薄膜の密度などの物性が基板温度によって変化していることを示している。

図5は, 図4の結果と同時に得られた薄膜の光学定数 (複素屈折率 $n_2 - k_2i$; ここで n_2 : 屈折率, k_2 : 消衰係数) の膜厚による変化を示す¹³⁾。いずれの基板温度の場合も, 図4の膜厚-時間曲線に変曲点が現れる膜厚値近傍において, n_2 の減少, k_2 の増加が起こることが分かる。 n_2 の減少は膜の密度の低下を, また, k_2 の増加は膜の構造的欠陥の増加を意味している¹³⁾。このことから, 変曲点以降の領域で膜厚成長速度が急増するのは, 膜が多孔質化することと関係があると推察される。

酸化物薄膜を防食被覆に用いる場合に大切なことは, その酸化物自体の耐食性と被覆しての完全性である。す

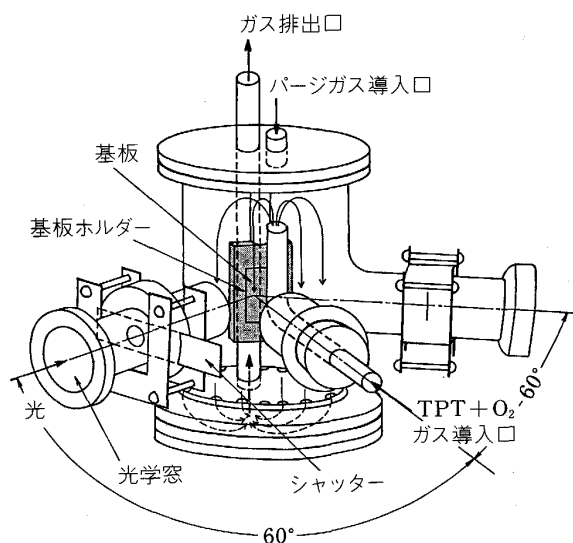


図3 常圧 MOCVD 用の光学窓付き反応器¹¹⁾

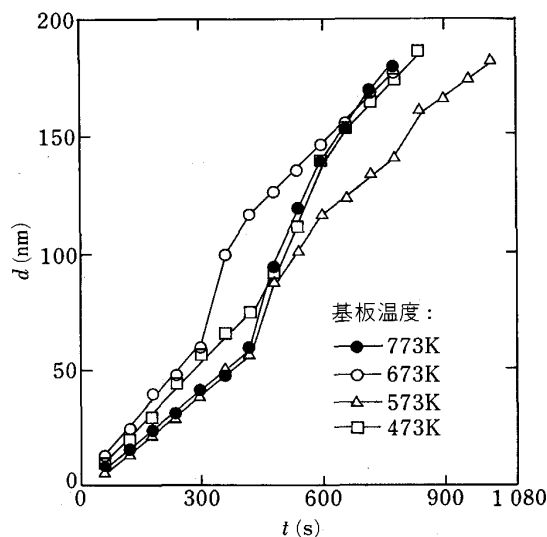


図4 Ta_2O_5 薄膜の MOCVD における膜厚の時間的変化¹³⁾

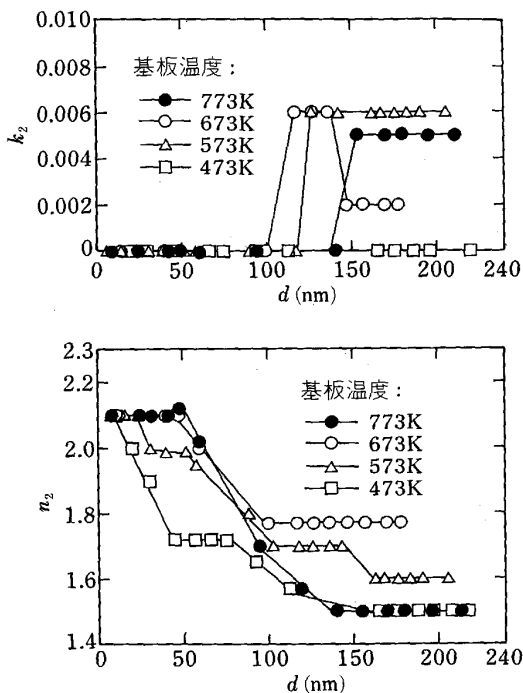


図5 Ta_2O_5 薄膜の光学定数 ($n_2 - k_2i$) の膜厚による変化¹³⁾

なわち、防食被覆は環境の水溶液に溶解することなく、また、そのような水溶液の自由な透過を許してはならない。このうち、酸化物薄膜自体の耐食性については、形成した薄膜を各種の酸およびアルカリ中でエッチングし、膜厚減少の時間的変化をエリプソメトリーで解析することによって知ることができる。図6は、ペンタメトキシタンタル (Pentamethoxy tantalum, $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$) を原料ガス、 O_2 を反応ガスとして Pt 基板上に形成した約 100 nm の厚さの Ta_2O_5 薄膜を緩衝ふっ酸溶液 (BHF; 46.5%HF : 40% NH_4F = 3 : 17) 中に浸漬したときの膜厚減少量の時間的変化を示す¹⁶⁾。高い温度で形成した薄膜ほど溶解速度は小さくなり、773 K で形成した薄膜はふっ酸という厳しい環境中でも優れた耐食性を有していることが分かる。なお、ペンタエトキシタンタルやペンタメトキシタンタルを原料として作製した Ta_2O_5 薄膜の耐食性は高く、6 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl などには溶解しない¹³⁾。そのため、析出条件の違いによる耐食性の差などを評価するためには、上記のように、ふっ酸を使用する必要がある。

MOCVD 法で形成した酸化物薄膜は、一般に形成温度が高くなるほど耐食性が良くなるが、これは薄膜の結晶化の程度と良い対応関係がある。図7は、テトライソプロポキシジルコニウムを原料ガス、 O_2 を反応ガスとして形成した ZrO_2 薄膜の 12 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での膜厚減少量の時間的変化を示す¹⁴⁾。この場合も形成温度が高いほど溶解速度は小さくなるが、523 K と 573 K の間に大きな違いがある。このときの 523 K および 573 K

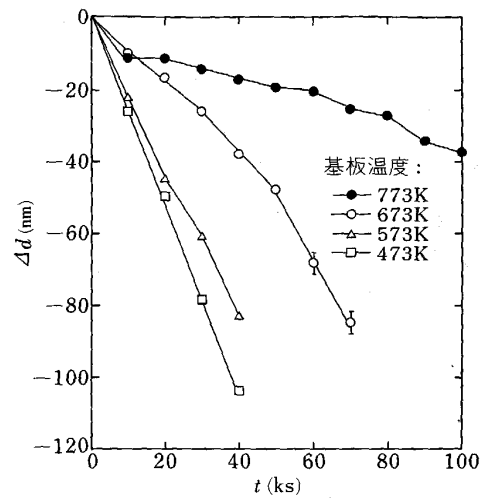


図6 緩衝ふっ酸溶液中における Ta_2O_5 薄膜の膜厚減少の時間的変化¹⁶⁾

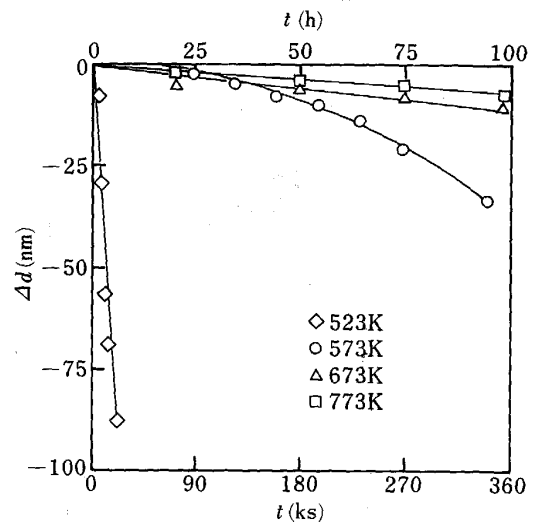
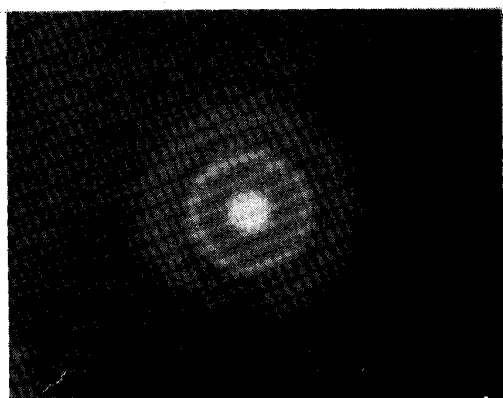


図7 12 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中における ZrO_2 薄膜の膜厚減少の時間的変化¹⁴⁾

形成薄膜の電子回折像を写真1に示した¹⁴⁾。この写真から明らかなように、523 K では薄膜はアモルファスであるが、573 K では結晶化 (単斜晶) している。すなわち、薄膜構成物質の結晶性が完全になるほど、その物質の化学的安定性が増大している。なお、前述の Ta_2O_5 薄膜の場合は結晶化開始温度が高く、773 K 以下では薄膜はすべてアモルファスである¹³⁾。しかし、この場合も透過電子顕微鏡組織写真を見ると、形成温度が高くなるほど微細な粒状組織が増え、温度が高くなるにつれて結晶化の前駆段階が進行している。

5. 複合酸化物単層人工不働態皮膜とその性質

フェライト系やオーステナイト系のステンレス鋼上に生成する不働態皮膜と同じ組成を持つ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜や $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 複合酸化物薄膜



(a) 基板温度: 523K



(b) 基板温度: 573K

写真 1 基板温度 523 K および 573 K で析出した ZrO_2 薄膜の電子回折像¹⁴⁾

の形成が試みられている。

図 8 は、鉄 (Ⅲ) アセチルアセトナートとクロム (Ⅲ) アセチルアセトナートの混合ガスと水蒸気との反応によって形成した、厚さ約 15 nm の $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜の $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での膜厚減少速度と薄膜のクロム (Ⅲ) カチオン分率との関係を示している¹⁷⁾。クロム (Ⅲ) カチオン分率 0.4 以上になると、この薄膜は $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl にもほとんど溶けなくなる。すなわち、クロム (Ⅲ) カチオン分率 0.4 以上の複合皮膜を形成すれば、高い耐食性が得られると考えられる。

図 9 は、鉄 (Ⅲ) アセチルアセトナート、クロム (Ⅲ) アセチルアセトナート、およびニッケル (Ⅱ) アセチルアセトナートの 3 者の混合ガスを用いて同様に形成した $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 複合酸化物薄膜の $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での膜厚減少速度とニッケル (Ⅱ) カチオン分率の関係を示す¹⁷⁾。この場合、薄膜のクロム (Ⅲ) カチオン分率は 0.144~0.188 に、また膜厚は約 17 nm に固定してある。図から分かるように、クロム (Ⅲ) カチオン分率 0.144~0.188 の薄膜の場合には、膜のニッケル (Ⅱ) カチオン分率が少なくとも 0.6 以上にならないと

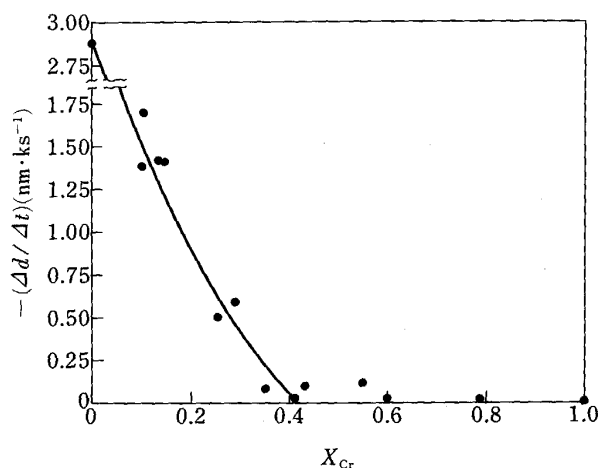


図 8 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中における $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物薄膜の膜厚減少速度と薄膜のクロム (Ⅲ) カチオン分率との関係¹⁷⁾

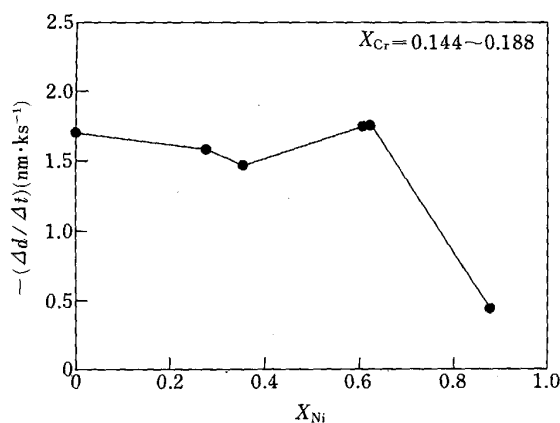


図 9 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中における $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 複合酸化物薄膜の膜厚減少速度と薄膜のニッケル (Ⅱ) カチオン分率との関係¹⁷⁾

膜の耐食性は向上しないことが分かる。このような情報は、複合酸化物人工不動態皮膜の有効組成を決定する上で役立つと同時に、実用耐食合金中に含まれる個々の合金元素が自然不動態皮膜の耐食性に与える影響を評価する上でも有用である。

6. 酸化物多層人工不動態皮膜とその性質

多層薄膜の利点は、各層に機能を分担させることができることと、各層を最も欠陥の少ない範囲の厚さにすることができることである。MOCVD においては、析出皮膜の厚さがある程度以上になると、皮膜内の機械的欠陥の増加や密着性の低下により、皮膜の防食性が劣化することが多いからである¹²⁾¹⁸⁾。

多層薄膜が良い防食性を示す例として、Fe 基板上に Ta_2O_5 (上層)/ Al_2O_3 (下層) 2 層薄膜および Ta_2O_5 (上層)/ Ta_2O_5 (下層) 2 層薄膜を形成して、これらを試料

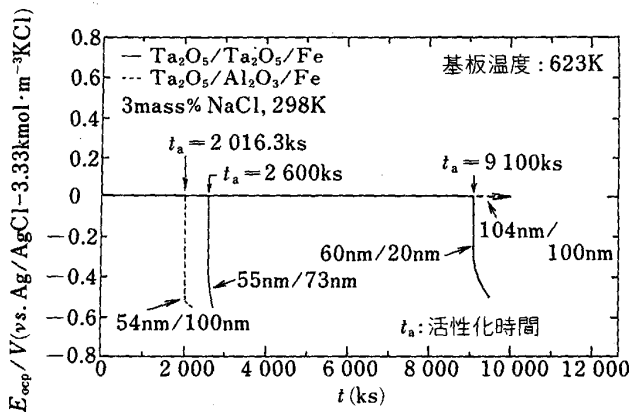


図 10 Ta₂O₅/Al₂O₃ および Ta₂O₅/Ta₂O₅ 2 層薄膜被覆 Fe 試料の 3%NaCl 中での電位減衰曲線¹²⁾

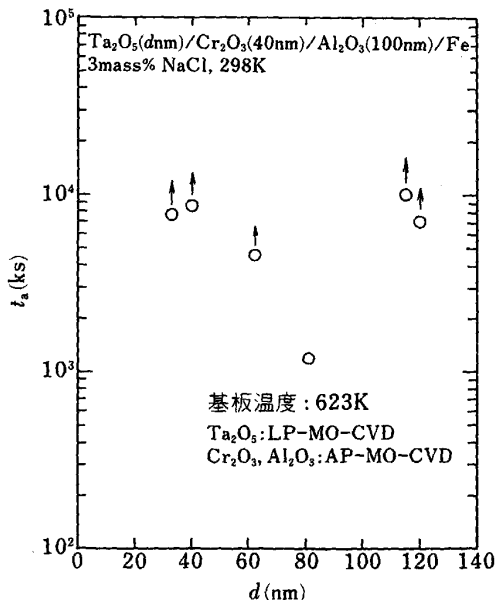


図 11 Ta₂O₅/Cr₂O₃/Al₂O₃ 3 層薄膜被覆 Fe 試料の 3%NaCl 中での活性化時間の Ta₂O₅ 層の厚さによる変化¹²⁾

として 3%NaCl 水溶液中での活性化時間を求めた結果を図 10 に示す¹²⁾。各層の厚さの組合せで活性化時間は変化するが、上層の Ta₂O₅ 層の厚さを 100 nm 程度にすると良い結果が得られている。

図 11 は、Ta₂O₅ (上層)/Cr₂O₃ (中間層)/Al₂O₃ (下層) とした 3 層薄膜被覆試料の活性化時間の Ta₂O₅ 層の厚さによる変化を示す¹²⁾。この場合、中間層の Cr₂O₃ 層の厚さは 40 nm、下層の Al₂O₃ 層の厚さは 100 nm に固定してある。中間層に Cr₂O₃ を用いることによって、上層の Ta₂O₅ 層の厚さが 40 nm 程度であっても高い耐食性が得られている。なお、この 3 層薄膜において、上層の Ta₂O₅ は主耐食層として、中間層の Cr₂O₃ は補助耐食層として、そして下層の Al₂O₃ は下地との結合層として用いられている。

7. 今後の課題

人工不働態皮膜の各層を構成する上で、今後重要と思われるのは、(i)結晶性が制御された層、(ii)ポア密度が制御された層、および (iii)自己修復性を与える層、の導入であろう。(i)については、4 章で述べたように、酸化物薄膜の結晶性が良くなるほど耐食性が良くなる。したがって、結晶性の良い酸化物層を上層に用いることによって耐食性の著しい向上が図れるであろう。(ii)については、2 章でちょっと触れたが、熱応力や機械的応力の緩和のために必要となるであろう。薄膜の密度と析出条件の関係については、屈折率 n_2 が良い目安になると思われる。(iii)については、現在試みているところであるが、軟らかくかつ耐食性の高い金属層の導入が有効であると思われる。中間層に金属層を導入することは、機械的応力の緩和にも役立つと考えられる。

人工不働態皮膜は新しい機能性防食被覆として重要であるばかりではなく、耐食合金の自然不働態皮膜の性質に関する知識のうち従来不明確であった部分を補うための科学的なモデル皮膜としても有効である。すなわち、7 章で述べたように、複合酸化物薄膜はステンレス鋼上の自然不働態皮膜のモデルとして有用であり、複合酸化物薄膜の組成と溶解速度との関係を調べることで、ステンレス鋼中の各合金元素が自然不働態皮膜の防食機能において果たしている役割を明確にすることができるであろう。

文 献

- 1) 杉本克久: 防食技術, **38** (1989), p. 190
- 2) 杉本克久: 化学工学, **54** (1990), p. 922
- 3) 杉本克久: 化学工業, **41** (1990), p. 984
- 4) 杉本克久: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 637
- 5) 杉本克久: 表面科学, **9** (1988), p. 705
- 6) 橋本功二, 浅見勝彦, 川島朝日: 鋼材の表面分析と表面物性 (日本鉄鋼協会特定基礎研究会鋼材の表面物性に関する基礎研究部会編) (1986), p. 92
- 7) 森 芳文: 電気化学, **52** (1984), p. 407
- 8) 前田尚良: 表面, **24** (1986), p. 89
- 9) 朴 康司, 安田幸夫: 機械材料, **4** (1984), p. 47
- 10) 呉 徹, 杉本克久: 日本金属学会講演概要秋期大会 (1990), p. 633
- 11) 豊田正道, 杉本克久: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 925
- 12) 石川盛夫, 杉本克久: 防食技術, **38** (1989), p. 579
- 13) 安 春鎬, 杉本克久: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 58
- 14) 天野浩平, 杉本克久: 日本金属学会講演概要秋期大会 (1990), p. 633
- 15) 武藤 泉, 原 信義, 杉本克久: 防食技術, **37** (1988), p. 664
- 16) 安 春鎬, 杉本克久: 日本金属学会講演概要春期大会 (1991), p. 473
- 17) 瀬戸雅博: 東北大学工学部卒業論文 (1990), p. 15
- 18) 石川盛夫, 杉本克久: 日本金属学会誌, **51** (1987), p. 1054