

# プラズマ重合の膜形成に及ぼす ステンレス鋼板表面の影響

増原 憲一\*・澤谷 啓一\*・平岡 一幸\*<sup>2</sup>・加藤 良一\*<sup>3</sup>

Effects of Surface Finishing of Stainless Steel Sheets  
on Formation of Plasma Polymerized Thin Film

Ken-ichi MASUHARA, Kei-ichi SAWAYA, Kazuyuki HIRAOKA and Ryo-ichi KATO

**Synopsis :** The relation between surface finishing of stainless steel sheets and formation of plasma polymerized thin film of Perfluoromethylcyclohexane (PFMCH) was investigated by methods of EPMA and A.C. impedance analysis.

By observation of EPMA, homogenous and thin film formed by plasma polymerization on the surface of SUS304BA was obtained, but on the surface of SUS3042D, thinner film was formed at the boundary of crystalline than on the surface of crystalline. A.C. impedance analysis showed that the value of A.C. impedance of SUS304BA was higher than that of SUS3042D, and it is assumed that in the case of SUS3042D, the thickness of the film formed by plasma polymerization on the surface of crystalline was about ten times that of the boundary of crystalline.

**Key words :** stainless steel ; plasma polymerization ; A.C. impedance ; Perfluoromethylcyclohexane (PFMCH).

## 1. 緒言

プラズマ重合を用いた金属板への薄膜形成は1960年代に英国鉄鋼協会のT. Williamsらを中心に検討されており、連続式コーティング用のパイロットラインの試作まで行われた<sup>1)2)</sup>。またP. Dattaらは金や銅などの金属板上に窒素とスチレンの混合ガスを用い作成したプラズマ重合膜について、オージェ電子分光分析、表面自由エネルギーの算出、密着性のテストなど多くの検討を行っており、窒素ガスの混入により重合膜中に窒素が取り込まれ、表面自由エネルギーの極性成分の増大や基板との密着性が向上することを報告している<sup>3)</sup>。国内でも後藤田らがアルミニウム基板のプライマー塗装としてプラズマ重合の検討を行っており、アルキルアクリレートやアリルサルファイドをモノマーに用いることにより加工性の良い皮膜が得られることや、アクリロニトリルやメチルアクリレートを用いることにより密着性の良い皮膜が得られることを報告している<sup>4)</sup>。

プラズマ重合膜による金属の防食に関しては、H. P. S. Hreiberらが<sup>5)</sup>検討を行っており、炭素鋼やモネル合金上へチオフェンでプラズマ重合を行った試料について、 $10^{-4}$ Mの水酸化リチウム溶液(27.5°C)に3日間浸せき後も変化がないことを報告している<sup>5)</sup>。また彼らはヘキサメチレンジシロキサンのプラズマ重合膜で被覆した鋼板を4%の塩化ナト

リウム溶液中で28日間浸せき後でも膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上ある場合は腐食が観測されないことを報告している<sup>6)</sup>。その他、W. O. Freitagらは鉄・ニッケル合金のスパッタ膜上に種々のモノマーを用いてプラズマ重合膜形成させた試料について、腐食にともなう試料表面の凹凸を、入射光に対する光の散乱を測定することにより評価し室内におけるプラズマ重合膜の防食効果を検討している<sup>7)</sup>。

このように、金属基板上へのプラズマ重合による膜形成に関して多数の報告はあるが、膜の形成に及ぼす基材の影響に関しては不明な点が多い。筆者らは汎用の金属材料であるステンレス鋼板を基材に用い<sup>†</sup>プラズマ重合により有機薄膜を形成させた試料について、その諸物性に及ぼす基材の影響を中心に検討を行ってきた。本報では電子線マイクロアナライザーを用いた成膜状態の観察を行うとともに試料の交流インピーダンスを測定することにより形成された膜の評価を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作成

プラズマ重合には容量結合型重合装置を用いた。装置の概略をFig. 1に示す。モノマーガスは上部電極よりシャワー状に供給し、下部電極上に静置した基板上に成膜した。モ

平成6年10月19日受付 平成7年1月13日受理 (Received on Oct. 19, 1994; Accepted on Jan. 13, 1995)

\* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R&D Lab., Nisshin Steel Co., Ltd.)

\* 2 東京工芸大学 (元:日新製鋼(株)) (Tokyo Institute of Polytechnics, Formerly Nisshin Steel Co., Ltd.)

\* 3 村岡ゴム(株) (元:日新製鋼(株)) (Muraoka Rubber Reclaiming Co., Ltd., Formerly Nisshin Steel Co., Ltd.)

† 金属との密着性に優れ、撥水性を付与できると考えられるパーフロロメチルシクロヘキサンのプラズマ重合による有機薄膜。

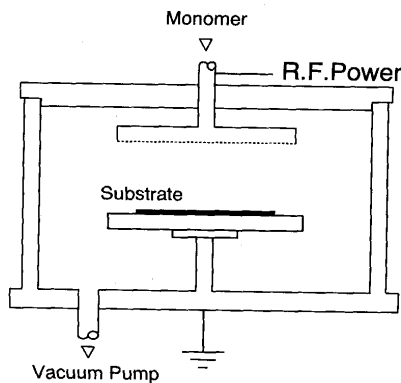


Fig. 1. Schematic model of capacitively coupled plasma polymerization chamber.

ノマーガスの流量はニードルバルブにて制御し、稲垣らの方法を用い状態方程式を変形した(1)式より求めた<sup>8)</sup>。

$$F = 0.36 \times (V/T) \times P \dots\dots\dots (1)$$

ここで、Fはモノマーガス流量( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )、Pは圧力上昇速度( $\text{Pa} \cdot \text{min}^{-1}$ )、Vは反応容器の容積( $\text{cm}^3$ )、Tは温度(K)を示す。

反応容器内の圧力の測定にはピラニー真空計及び電離真空計を用い、重合時の圧力はピラニー真空計で測定した。

実験に用いたパーフロロメチルシクロヘキサン(Perfluoromethylcyclohexane:PFMCH)モノマーは市販の試薬特級をそのまま使用した。反応容器内へのモノマーの導入は室温で自発気化により行った。基材には厚さ0.6mmの2種類のステンレス鋼板(SUS304BA, SUS3042D)を用い<sup>9)</sup>、エタノール中で10分間超音波洗浄したものを使用した。

成膜は反応容器内を $2.67 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空中に引いた後、アルゴンプラズマに15分間基材をさらして清浄し、再度 $2.67 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空中に引いた後にモノマーを導入し、放電周波数13.56MHz、放電出力50w、反応容器内圧力26.7Paの条件で行った。

膜厚の測定はアルミテープでスライドガラスの一部をマスクしたものをステンレス基材と並置し、プラズマ重合膜の形成により生じた段差を触針式表面形状測定装置(スローン社製 DEKTAK IIA)にて測定した。

2・2 プラズマ重合の観察

電子線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)を用いプラズマ重合による成膜状態を観察した。観察に際しては2次電子像と特性X線の2次元マップを併用した。特性X線についてはフッ素、鉄、クロム、ニッケルについて調査した。観察用試料は前もって50nm程度、金蒸着したものをを用いた。測定には島津製作所製電子線マイクロアナライザーEPM810を用い、加速電圧1.5kv、試料電流50nA、電子ビーム径1 $\mu\text{m}$ の条件で行った。分光結晶は鉄、クロム、ニッケルの重元素についてはフッ化リチウムを、フッ素については酸性フタル酸ルビジウムを用いた。

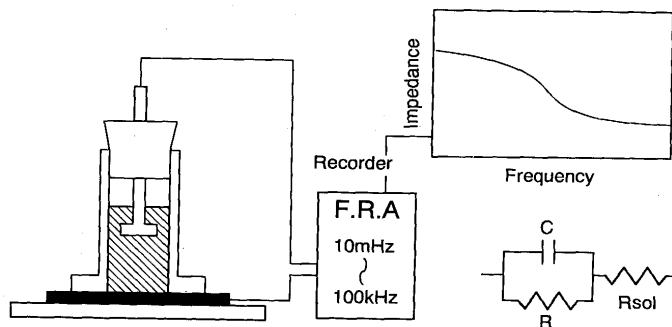


Fig. 2. Schematic model of cell for alternative current impedance method.

EPMAの測定に先立ち、ステンレス基材の表面形状を明伸工機(株)製三次元表面形状測定装置(Surfcom900A)を用いて調査した。

X線光電子分光分析(X-ray photoelectron spectroscopy:XPS)により試料表面の元素の状態分析を行った。測定にはアルバックファイ社製の複合型表面分析装置Model1555を用い、X線源にはマグネシウムの $K\alpha$ 線により測定を行った。

2・3 交流インピーダンス法によるプラズマ重合膜の調査

プラズマ重合膜はピンホールのない薄膜形成が可能であるといわれており、膜厚20nmのプラズマ重合膜の透過電子顕微鏡観察より、平滑でピンホールのない連続膜の形成が確認されている<sup>10)</sup>。しかし、汎用の材料においては凹凸のある複雑な表面形状を有するものもあり、これらの材料に膜を形成させた場合の成膜状態については不明な点が多い。ここでは交流インピーダンス法を用い、表面形状の異なるSUS304BAとSUS3042Dについて薄膜を形成した試料の成膜状態の評価を試みた。

測定に用いたセルの概略をFig. 2に示す。また測定にはNF回路設計(株)製周波数応答解析装置(Frequency response analyzer:FRA)NF model5720を用い周波数100kHzから10mHzの範囲における交流インピーダンスの測定を行った。なお、測定には3 mass%塩化ナトリウム水溶液を用いた。

3. 結果及び考察

3・1 成膜状態の観察

SUS304BA上での重合時間と形成されたプラズマ重合膜の膜厚の関係をFig. 3に示すが、重合時間が60分以内ではほぼ直線関係を示し堆積速度は15nm/min程度である。Fig. 4に本実験に用いたステンレス鋼板の3次元の表面形状の測定結果を示す。鏡面仕上げのSUS304BAは表面が滑らかである様子が分かり、中心線平均粗さ(Ra)も0.1 $\mu\text{m}$ 程度と小さい。一方、SUS3042Dは表面に凹凸のある様子が同じくFig. 4から分かり、Raは0.5 $\mu\text{m}$ 程度である。

Fig. 5にEPMAを用い観察したSUS304BA及びSUS304

BA上にPFMCHのプラズマ重合膜を形成した試料の2次電子線（以下SEM像という）と鉄、フッ素の特性X線の2次元マップ（以下特性X線像という）を示す。このSEM像よ

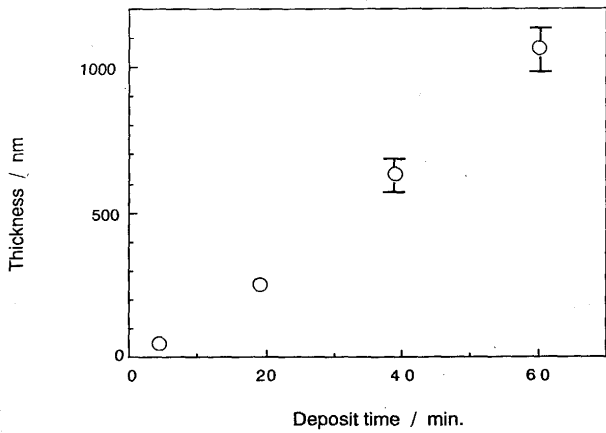


Fig. 3. Deposition rate plasma polymerized PFMCH film.

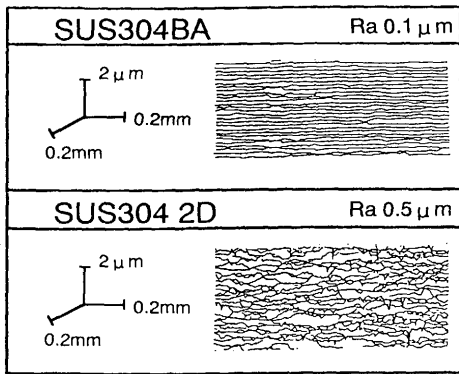


Fig. 4. Surface roughness of SUS304BA and SUS3042D.

り成膜前の基材であるステンレス鋼板表面が平滑であることが分り、特性X線像においてフッ素は検出されず鉄の偏析も認められない。成膜後の試料も表面が平滑であることがSEM像から分かる。また、成膜後の試料の特性X線像より、膜の存在を示すフッ素及び基材の情報である鉄の両者の特性X線の分布は均一である。ここでEPMAの検出深さがサブミクロンオーダーであり、Fig. 5に示す試料における膜厚が約600nm以下であることよりプラズマ重合膜により基材(ステンレス鋼板)表面が被覆されている、基材の情報が検出されることは十分予想される。フッ素及び鉄の特性X線の分布が均一であることより、表面が平滑なSUS304BA上にプラズマ重合膜を形成した場合、重合膜は均一な膜厚で形成されていると考えられる。

Fig. 6にはSUS3042D及びSUS3042D上にPFMCHのプラズマ重合膜を形成した試料のSEM像と特性X線像を示す。成膜前の基材のSEM像より結晶粒界が観察され、凹部が結晶粒界部である。特性X線において鉄、ニッケル、クロムの結晶粒界部での偏析は認められずフッ素は検出されない。成膜後の試料におけるSEM像にも基材の結晶粒界による凹凸が認められ、20分重合し膜厚測定用のスライドガラス上での膜厚が300nm程度堆積した後も凹凸が観察される。成膜後の試料における特性X線像より、結晶粒界部分においてプラズマ重合膜の存在を示すフッ素の検出強度は低く、基材の情報である鉄、ニッケル、クロムの検出強度は強くなっている。この傾向は重合時間が5分の短時間でも40分程度の比較的長時間の膜形成でも同様である。これらのことより、PFMCHをモノマーに用いSUS3042D上にプラズマ重合を行った場合、結晶粒界もしくはその近傍において重合膜が薄い不均一な被膜になっているものと考えられる。

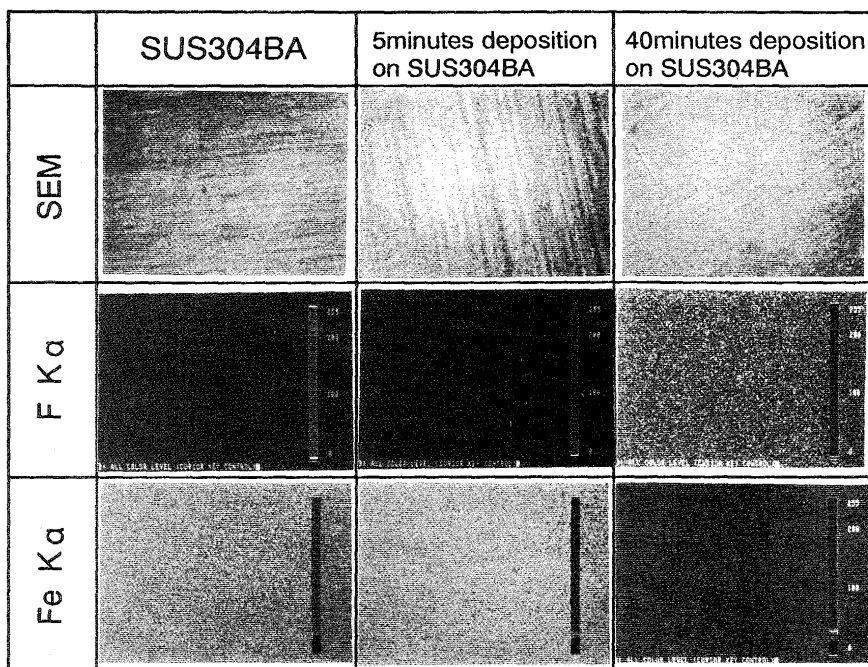


Fig. 5. SEM images and elemental mapping images of plasma polymerized PFMCH film on SUS304BA.

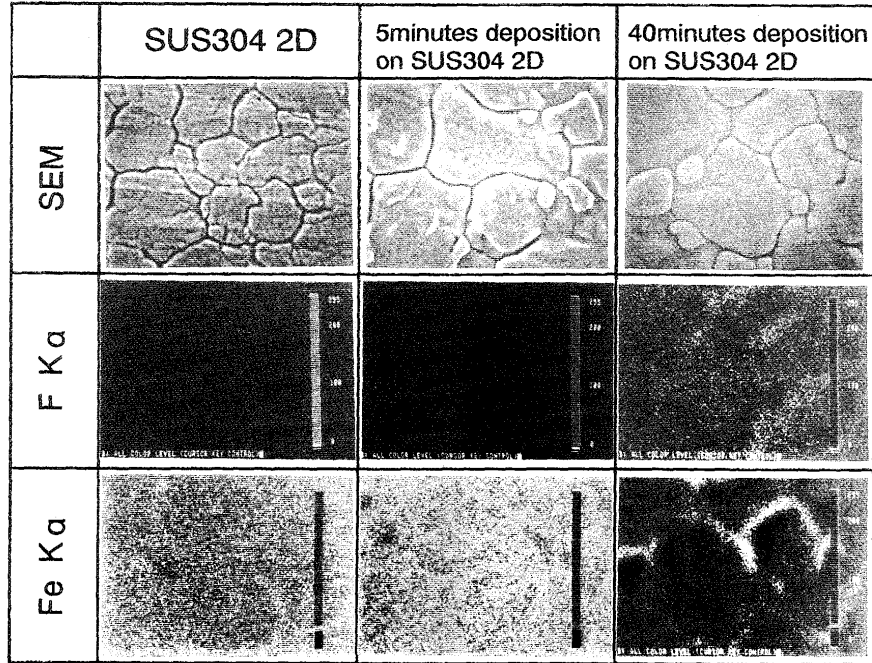


Fig. 6. SEM images and elemental mapping images of plasma polymerized PFMCH film on SUS3042D.

Fig. 7 には基材に用いたSUS304とSUS304上にPFMCHのプラズマ重合膜を形成した試料表面(重合時間5分)のX線光電子分光分析(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)の結果を示す。表面仕上げの異なるSUS304BAとSUS3042Dの両者間のXPSスペクトルに差はないため、ここではSUS304BAについてのみ示す。成膜前の基材においてはクロムのオージェピーク及び2Pピークが認められる。成膜後の試料のXPSスペクトルはSUS304BAとSUS3042Dのいずれの基材を用いた場合も基材表面の情報を示すクロムのピークは認められず、フッ素のオージェピーク、フッ素の1Sピーク、炭素のピークなどPFMCHのプラズマ重合物と考えられる情報のみである。XPSの測定結果からは表面が比較的平滑なSUS304BAを基材に用いた場合も結晶粒界による凹凸があるSUS3042Dを基材に用いた場合のいずれもプラズマ重合膜で表面はほぼ完全に被覆されており、露出部分は殆どないことを示唆している。

形成された膜厚に関しては、SUS304BAを基材に用いた場合はFig. 3 に示す膜厚に応じた均一な膜形成が基材表面全域にわたってなされる。結晶粒界による凹凸があるSUS3042Dを基材に用いた場合、XPSの測定深さに相当する数nm程度以上のプラズマ重合膜は試料表面全域にわたって形成されているものの、結晶粒内では膜が厚く均一であり、凹部である結晶粒界及びその近傍ではプラズマ重合膜は形成されにくく、膜厚の薄い不均一な成膜状態になっているものと考えられる<sup>†</sup>。

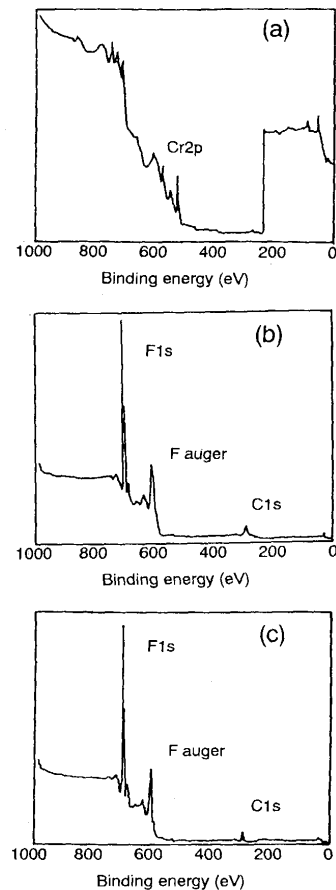


Fig. 7. XPS spectra of plasma polymerized PFMCH on stainless steel. (a) SUS304BA, (b) PFMCH film on SUS304BA, (c) PFMCH film on SUS3042D.

<sup>†</sup> これはプラズマ重合物が、ブラウン運動して基材にデポジットする際、平均自由行程が長い結晶粒内部に入り込みにくいためと推察される。

3・2 交流インピーダンス法による成膜状態の評価

Fig. 8にSUS304BA上にPFMCHをモノマーとして使用し、プラズマ重合により被覆した試料の交流インピーダンスの周波数依存性を調べた結果を示す。SUS304BAを基材に用いた場合、5分間程度の短い時間のプラズマ重合により交流インピーダンス値は大きく上昇し、電気抵抗の大きい皮膜で被覆されたことが分かる。Fig. 9にはSUS3042Dを基材に用い同様にPFMCHをモノマーとして使用し、プラズマ重合により被覆した試料の交流インピーダンスの周波数依存性を調べた結果を示す。基材に用いたSUS3042Dの交流インピーダンスの周波数特性はFig. 8に示すSUS304BAとはほぼ同じである。SUS3042D上にプラズマ重合膜を形成することにより試料の交流インピーダンス値は上昇する。しかし、基材表面が滑らかなSUS304BA上に膜を形成した試料と結晶粒界による凹凸があるSUS3042D上に膜を形成した試料との交流インピーダンスの値を比較すると、同じ条件で同一

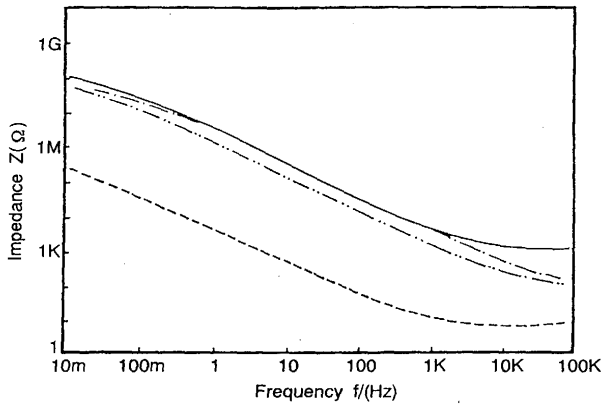


Fig. 8. Bode plot for plasma polymer coated SUS304BA exposed to 3% NaCl: (.....), SUS304BA; (----), plasma polymer deposited for 5 minutes; (—), plasma polymer deposited for 20 minutes; (— · —), plasma polymer deposited for 40 minutes.

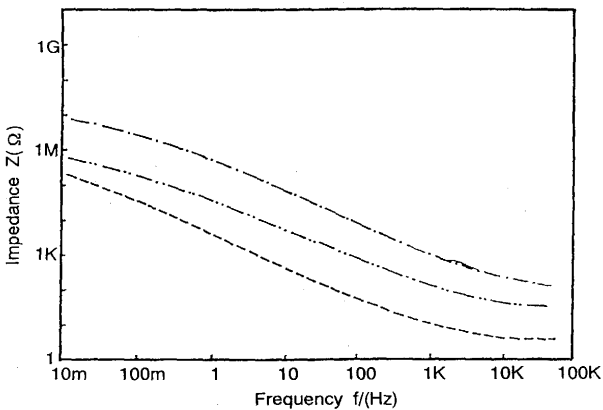


Fig. 9. Bode plot for plasma polymer coated SUS3042D exposed to 3% NaCl: (.....), SUS3042D; (----), plasma polymer deposited for 5 minutes; (—), plasma polymer deposited for 20 minutes.

時間プラズマ重合を行った試料では、SUS304BAを基材に用いた試料の方が値が大きい。例えばSUS3042D上に20分間プラズマ重合膜を形成した試料の交流インピーダンスの値は、SUS304BA上に5分間プラズマ重合膜を形成した試料とほぼ同等の値を示すことが分かる。またこの交流インピーダンスの値のレベルは通常の熱硬化型塗料を10~15μm程度塗装した鋼板の値であり、かなり緻密な連続膜の形成がされているものと考えられる。

3・3 プラズマ重合膜厚の推定

EPMAの観察結果よりSUS304BAを基材に用いた場合、重合膜はほぼ全域にわたり均一に形成されており、これらの試料の交流インピーダンスの値は非常に大きい。これに対しSUS3042Dを基材に用いた場合には結晶粒界部で重合膜が薄く、膜形成が不均一になっている。この試料の交流インピーダンスの値はSUS304BAを基材に用いた場合に比較して小さい。これらの結果から膜厚の不均一さが交流インピーダンスの値に反映しているものと考えられる。

そこでFig. 6のSEM像、Fig. 8, 9の交流インピーダンスの測定結果より、結晶粒界部と結晶粒内部における膜厚比の算出を試みた。

SUS304BA上に形成されたプラズマ重合膜は均一であるから皮膜抵抗( $R_{BA}$ )は(1)式で表せる。

$$R_{BA} = \rho \cdot t_1 / S \quad \text{..... (1)}$$

$\rho$ : 体積固有抵抗,  $t_1$ : 膜厚,  $S$ : 面積

SUS3042D上に形成されたプラズマ重合膜は結晶粒界部と結晶粒内部で膜厚が異なる。SUS3042Dのプラズマ重合膜の皮膜抵抗( $R_{2D}$ )は結晶粒界部と結晶粒内部との並列回路になると考え、結晶粒内部での膜厚はSUS304BA上に形成されたプラズマ重合膜の場合と等しいと仮定すると(2)式で表せる。

$$R_{2D} = (R_1 \cdot R_2) / (R_1 + R_2) \quad \text{..... (2)}$$

ここで $R_1$ は結晶粒内部の皮膜抵抗,  $R_2$ は結晶粒界部の皮膜抵抗を示し、各々(3)式, (4)式で表せる。

$$R_1 = (\rho \cdot t_1) / \{(1-x) \cdot S\} \quad \text{..... (3)}$$

$$R_2 = (\rho \cdot t_2) / \{x \cdot S\} \quad \text{..... (4)}$$

$t_2$ : 結晶粒界部の膜厚

$x$ : 結晶粒界部の面積率

(3)式, (4)式を(2)式に代入し整理すると次式になる。

$$R_{2D} = \frac{(\rho \cdot t_1 \cdot t_2)}{\{(1-x) \cdot S \cdot t_2 + x \cdot S \cdot t_1\}} \quad \text{..... (5)}$$

また、(1)式と(5)式から(6)式が求まる。

$$t_1 / t_2 = \{(R_{BA} / R_{2D}) - (1-x)\} / x \quad \text{..... (6)}$$

(6)式より結晶粒内部の膜厚と結晶粒界部の膜厚の比が

Table 1. Film thickness ratio of plasma polymerized film deposited on SUS3042D  
t1, film thickness at grain; t2, film thickness at grain boundary.

X	R <sub>BA</sub> /R <sub>2D</sub>	t1/t2
0.21	6.0	24

求まり、各領域の面積が分かれば部位ごとの膜形成状態が推定できる。

ここでは<sup>†</sup>、単純化のためFig. 6のSUS3042DのSEM像における結晶粒界部分の面積割合を図形解析により求め、その値を結晶粒界部の面積比(x)として用いて計算した。また、皮膜抵抗についてはFig. 8, 9における交流インピーダンスの低周波数側y切片の値を各試料の皮膜抵抗として用いた<sup>††</sup>。これらの数値を(6)式に代入して得られた結果をTable 1に示す。SUS3042D上にプラズマ重合膜を20分間重合し形成した場合<sup>†2</sup>、結晶粒内部では推定膜厚が0.3 $\mu$ m程度形成されるが凹部である結晶粒界部では1桁程度小さい膜厚しか形成されないと考えられる。

#### 4. 結言

ステンレス鋼板(SUS304BA, SUS3042D)を基材として用い、パーフロロメチルシクロヘキサンのプラズマ重合膜を形成した試料についてEPMA, XPSを用い成膜状態を観察するとともに、交流インピーダンス法により成膜状態の評価を試みた。以下に結果を示す。

1) SUS304BA, SUS3042Dいずれの基材を用いても5分間のプラズマ重合により表面はほぼ重合体で被覆されていることがXPSの結果から分かった。

2) EPMAの結果より、表面が平滑なSUS304BAを基材として用いた場合プラズマ重合によりほぼ均一な膜厚で被覆されているが、SUS3042Dの場合は結晶粒界部近傍で膜厚の薄い不均一な被膜状態になっていることが分かった。

3) 交流インピーダンス法により求めた皮膜抵抗の値は同じ条件で同一時間重合を行った試料を比較した場合、SUS304BAを基材に用いた方がSUS3042Dより大きく、膜厚の不均一性を反映しているものと考えられる。

#### 文 献

- 1) British Iron & Steel Research Ass., Chem. Eng., Sep.2, 27 (1963)
- 2) T.Williams and J.H.Edwards: Trans. Inst. Met. Finish., 44 (1966), p.119
- 3) P.Datta and G.Kaganowicz: Polym. Sci. Technol., 12 (1980), p.521
- 4) 後藤田正夫, 荒谷 勲, 沖中麻夫: 日本原子力研究所報告, JAERI5029 (1974), p.121
- 5) H.P.Schreiber and Y.B.Tewari: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1978), p.27
- 6) H.P.Schreiber *et al*: Thin Solid Films., 72 (1980), p.487
- 7) W.O.Freitag, H.Yasuda and A.K.Sharma: J.Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 38 (1984), p.185
- 8) 稲垣訓宏, 陳 克紹, 門目信夫, 勝浦嘉久次: 高分子論文集, 38 (1981), 10 p.665
- 9) JIS G0203
- 10) 鬼頭 諒: 高分子加工, 33 (1984), p.321
- 11) 水流 徹: 防食技術, 34 (1985), p.582

<sup>†</sup> Fig. 3から本範囲内で、重合時間と膜厚が直線関係にあることから、SUS3042Dに20分間重合した場合について推定する。

<sup>†2</sup> Fig. 3より。