

大気圧プラズマ成膜法による樹脂成形品への 機能性付与技術の開発（第4報）

—直接式プラズマ成膜法による紫外線遮断性を有する非晶質炭素膜の形成—

材料環境部

河合信次 円城寺隆志 平井智紀

プラスチック製品の表面に低摩擦、紫外線遮断の機能性膜を低コストで形成することを目指し、ネオン変圧器及びナノパルス電源をプラズマ用電源とし、エチレン（ C_2H_4 ）を原料ガスに用いた直接式大気圧プラズマ成膜法により、機能性非晶質炭素膜の形成を試みた。ナノパルス電源を用いたプラズマ発生部において、成膜装置の構造を変えることによって成膜速度の向上を図り、ネオン変圧器を用いた成膜と比較した。ネオン変圧器で成膜した方が成膜速度は速いが、ナノパルス電源でも成膜装置の構造を変えることで、成膜速度を5倍に向上させることができた。また、ナノパルス電源とネオン変圧器のいずれも紫外線遮断性を有しており、ナノパルス電源の方が膜厚が薄いものの良好であった。微小押し込み硬さは、ネオン変圧器を用いた成膜はポリカーボネート（PC）の2倍以上の値を示し、動摩擦係数は、PCから約7%低減することができた。本研究における非晶質炭素膜の形成により、樹脂へ紫外線遮断性や低摩擦性の機能を付与できる可能性が高まった。

1. はじめに

自動車産業における使用部品の軽量化への取り組みとして樹脂部品の利用が多くなっているが、樹脂部品は表面硬度が低く、紫外線に脆弱などの課題がある。この課題の解決策の一つとして樹脂部品の表面に低摩擦性、紫外線遮断性を有する機能膜を形成することが挙げられ、機能膜にはダイヤモンドライクカーボン（DLC ; Diamond-Like Carbon）に代表される非晶質炭素膜がある。

DLC膜はグラファイト構造に由来する sp^2 成分及びダイヤモンド構造に由来する sp^3 成分、さらに水素との結合を含む構造から形成されており¹⁾、これらの構成比率を変えることで膜特性を変化させることができる。DLCの特性には、高硬度、高赤外線透過性、高ガスバリア性、高生体親和性などがあり、電気・電子機器、切削工具、金型、自動車部品、光学部品、医療用機材などに幅広く利用されている。

DLC等の非晶質炭素膜の形成は、通常、数Pa程度の低真空下のプラズマを利用して成膜されることが多い。ここで、大気圧下で成膜が可能になれば真空装置が不要になるため、装置の小型化やコスト削減が図られるだけでなく、真空容器などによる空間制限がなくなり大面積処理が可能になるなどの利点がある。本研究では、真空装置を必要とせず、かつ気体の温度が低い大気圧非熱平衡プラズマ（以下、大気圧プラズマという）を使用する成膜法に注目し、

低コストでの機能性非晶質炭素膜の形成に取り組んでいる²⁾⁵⁾。

これまでにアルゴン（Ar）大気圧プラズマによる非晶質炭素膜の形成に取り組み、プラズマ発生用電源に安価なネオン変圧器を用いたリモート式成膜法において、膜形成が実現できることを実験により確認した³⁾⁵⁾。また、リモート式成膜法より広い面積を成膜可能な直接式成膜法において、ネオン変圧器と原料ガス（炭化水素ガス）であるエチレン（ C_2H_4 ）の組合せにより、ポリカーボネート（PC）上への非晶質炭素膜の形成を確認した。さらに、直接式成膜法において、成膜時の発熱を抑止するためにプラズマ用電源としてナノ秒幅のパルス高電圧を供給できるナノパルス電源を用いたものの、成膜速度の向上が課題として残った⁵⁾。

本報では、ナノパルス電源を用いた成膜において、プラズマ発生部（成膜装置）の構造を検討し、成膜速度の向上を図った。次に、形成した膜の紫外線遮断性と耐摩耗性に関与する硬さをネオン変圧器による形成膜と比較した。さらに、低摩擦性を目指して、膜の摩擦係数を評価した。本報ではこれらの結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 直接式大気圧プラズマ成膜装置

2.1.1 ネオン変圧器及びナノパルス電源向けの成膜

装置

ネオン変圧器を用いたプラズマ発生部には、上部金属電極と下部金属電極のそれぞれに誘電体を設け、その間でプラズマを発生させる誘電体バリア放電方式を用いた。その間には基板など被成膜物を直接配置するため成膜室を兼ねている（以降直接式成膜装置と呼ぶ）。作製した直接式成膜装置の構造を図1に示す。上部誘電体にはポリスチレン（PS）、下部誘電体にはPSに加えシリコンを用いた両側誘電体構造である。上部誘電体の外側に上部金属電極（Cuテープ、長さ60mm、幅15mm）を設け、成膜基板との距離を4mmとした。

一方、ナノパルス電源を用いたプラズマ発生部には、ネオン変圧器の構造と同様の両側誘電体構造に加え、片側の誘電体を金属電極に変えた構造（片側金属電極構造）と両側の誘電体を金属電極に変えた構造（両側金属電極構造）を用いた。これらの違いを図2に示す。発生部に金属を配置することで、ナノ秒のパルス高電圧の印加によって高電界が発生し、ネオン変圧器よりも高密度なプラズマの生成を目指した。図2(a)は図1と同じ両側誘電体構造、図2(b)に片側金属電極構造（誘電体－金属電極構造）、図2(c)に片側金属構造（金属－誘電体構造）、図2(d)に両側金属電極構造の模式図をそれぞれ示す。

2.1.2 摩擦試験のための成膜装置（両側誘電体）

ボールオンディスク方式など回転運動により摩擦係数を測定できる膜形状を成膜するために、図1の直接式大気圧プラズマ成膜装置を基本構造とし、上部金属電極の形状を30mm×30mmに変えた成膜装置を試作した。また、上部誘電体及び下部誘電体を石英ガラスとした。

2.2 基材及び成膜方法

成膜用基材として、エンジニアリングプラスチック材料の一種であるPC（76mm×26mm×1mmと25mm×25mm×1mm）を基材として用いた。PCは耐衝撃性、耐熱性、耐候性、透明性などの優れた特性を有しており、自動車やオートバイのヘッドランプ、カメラの本体等に利用されている。また、形成膜の紫外線遮断性を評価するために、紫外から赤外の波長領域において高い透過性を有する石英ガラス（76mm×26mm×1mm）を基材として用いた。

プラズマ発生用電源には、ネオン変圧器（レシップ製、ALPHANEON M-5）及びナノパルス電源（末松電子製作所製、PPM1000S-1KESP）を用いた。これらの電源の特徴については、先行研究⁵⁾に記載して

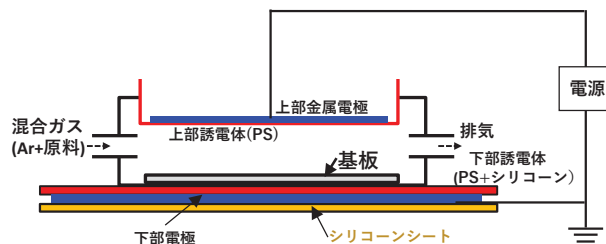


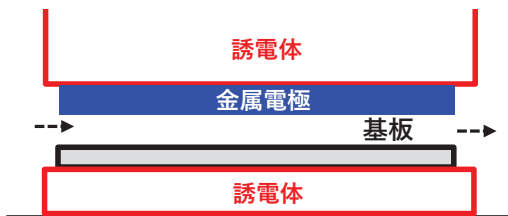
図1 直接式大気圧プラズマ成膜装置（ネオン変圧器）



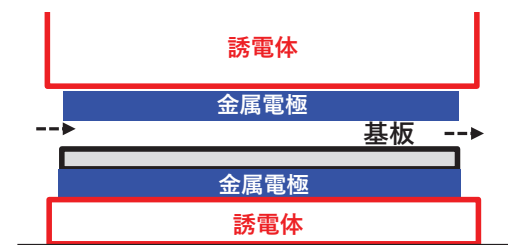
(a)両側誘電体構造(誘電体－誘電体)



(b)片側金属電極構造(誘電体－金属電極)



(c)片側金属電極構造(金属電極－誘電体)



(d)両側金属電極構造(金属電極－金属電極)

図2 ナノパルス電源向けに検討した直接式成膜装置の構造

いる。実際に印加した電圧は電圧・電流測定装置(テクトロニクス&フルーク製, P6015 プローブ, MSO 2-BW-200)により測定した。

放電ガスには Ar, 原料ガスにはエチレン (C_2H_4) を用いた。実験は成膜室に Ar と C_2H_4 の混合ガスを導入し, 高電圧を印加することにより PC 基板及び石英ガラス基板に 60 分間成膜を行った。

2.3 形成した膜の評価方法

2.3.1 成膜速度とその分布 (PC, 石英ガラス)

あらかじめ基板の一部にメンディングテープを貼り, 膜を形成した後にテープを剥がし, 生じた段差をレーザー顕微鏡(オリンパス製, OLS-4100)で膜厚を測定することで, 成膜時間と膜厚の関係から成膜速度を算出した。

2.3.2 紫外線遮断性評価 (石英ガラス)

膜の光透過率は, 石英ガラス基板上へ形成した膜について, 紫外可視分光光度計(島津製作所製, OLS-4100)を用いて測定した。

2.3.3 微小押し込み硬さ試験 (PC)

膜の硬さは, 超微小押し込み硬さ試験機(エリオニクス製, ENT-NEXUS)を用いて微小押し込み硬さ H_{IT}^4 を測定した。PC 基板の影響を避けるために, 試験位置は最大成膜速度を示した近傍の 3 箇所とし, その平均値を算出した。なお, 試験荷重は 1mN を基本とし, 膜厚が薄い場合, 基板の影響を避けるため, 最小 0.1mN まで荷重を小さくして測定した。

2.3.4 摩擦係数測定 (PC)

膜の摩擦係数は, PC 基板上へ形成した膜について, ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機(日東科学製, TYPE:20)を用いて, 動摩擦係数を測定した。PC 基板は, 摩擦試験用に $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$ とした。摩擦試験は, 接触するボールに直径 5mm の高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2) を使用し, 試験荷重 100g, 回転速度 30rpm とした。

3. 結果及び考察

3.1 膜の外観と成膜速度 (PC, 石英ガラス)

これまでネオン変圧器を電源とする成膜には図 1 に示す直接式成膜装置を使用し, 放電ガス Ar 流量 2L/min, 原料ガス C_2H_4 濃度 3% で誘電体-基板間距離 4mm という成膜条件において, ソーダ石灰ガラス基板上及び PC 基板上への透明性非晶質炭素膜の形成を確認した⁵⁾。本報ではネオン変圧器を電源にし, 同じ成膜条件により PC 基板と石英ガラス基板への成膜を行った。図 3 に石英ガラス基板上の膜の外観



図 3 ネオン変圧器を用いて石英ガラス基板上へ形成した膜の外観

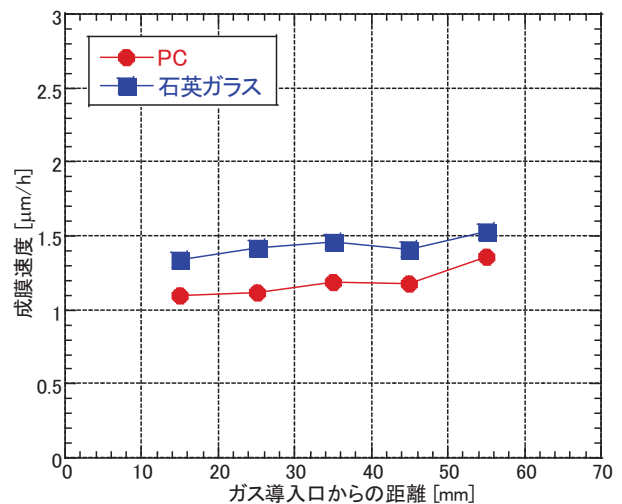


図 4 ガス導入口からの成膜速度分布 (ネオン変圧器)

外観を示す。膜は前報の PC 基板上の膜と同様に透明性が高い。また, 図 4 にガス導入口からの距離と各基板における成膜速度との関係を示す。いずれの基板においても導入口から 55mm まで成膜速度がほぼ均一になっている。ここで, 石英ガラス基板に対する成膜速度の平均値は $1.4\mu\text{m}/\text{h}$ であり, PC 基板に対する成膜速度の平均値は $1.2\mu\text{m}/\text{h}$ となっていることから, 成膜速度は基板の材料に影響されることが考えられる。さらに, 成膜速度の違いは PC 及び石英ガラスの誘電率 (PC $3.1\text{F}/\text{m}$, 石英ガラス $3.8\text{F}/\text{m}$) やプラズマ耐性の違いに起因していると推察している。

これまでの研究の結果, ナノパルス電源を用いた成膜速度は $0.15\mu\text{m}/\text{h}$ であり, ネオン変圧器に比べ遅いことがナノパルス電源を用いた成膜の課題となっている⁵⁾。そこで, プラズマ発生装置の構造を図 2(a) の両側誘電体構造から, 図 2(b)及び図 2(c)に示す片

側金属電極構造と図 2(d)に示す両側金属電極構造に変えることで、成膜速度が向上するか検討した。

ナノパルス電源を用いて Ar 流量 2L/min を発生装置に導入し、ナノパルス電源の最大出力電圧 25kV、パルス幅 25ns、繰り返し周波数 1kHz の時のプラズマの生成状態を確認した。図 2(b)の誘電体-金属構造では安定したグロー放電のプラズマが生成したが、図 2(c)の金属-誘電体構造と図 2(d)の両側金属構造では大電流が流れ、火花が散るアーク放電状態になり成膜できないため、発生装置の構造を図 2(b)の片側金属電極構造（誘電体-金属電極構造）とした。

片側金属電極構造（誘電体-金属電極構造）に Ar 流量 2L/min, C₂H₄ 濃度 3%として、PC 基板及び石英ガラス基板へ非晶質炭素膜の形成を行った。図 5 に C₂H₄ 導入後のプラズマの状態を示す。プラズマには光の筋（ストリーマ）が少なく⁶⁾、グロー放電状態である空間に様々の淡い色の発光となっていることが分かる。図 6 にガス導入口からの距離と各基板における成膜速度との関係を示す。それぞれの基板上には均一性のある膜が形成されており、その平均成膜速度は同様に 0.8 μ m/h であり、これまでのナノパルス電源の平均成膜速度 0.15 μ m/h⁵⁾の 5 倍以上であり、発生装置の構造を変えることで、成膜速度を向上させることができた。

3.2 紫外線遮断性（石英ガラス）

ネオン変圧器及びナノパルス電源を用いて石英ガラス基板へ形成した膜の光透過スペクトルを図 7 に示す。紫外線遮断性はナノパルス電源及びネオン変圧器を用いた形成膜のいずれも良好であることが分かる。波長 300nm の紫外光をネオン変圧器による形成膜は約 40%、ナノパルス電源を用いた形成膜は約 60%を吸収することができた。ナノパルス電源による膜厚（約 0.8 μ m）はネオン変圧器による膜厚（約 1.4 μ m）より薄いにもかかわらず、ナノパルス電源の方が高い紫外線遮断性を有している。また、ナノパルス電源とネオン変圧器の光透過スペクトルは形状が異なっている。Lazar⁷⁾や Morshed 等⁸⁾は膜厚 0.4 μ m 以上の非晶質炭素膜の紫外線遮断性について、sp³ 成分量と水素含有量に影響されることを報告しており、図 7 のスペクトルの形状の違いは本報告と合致した結果である。一方、安価なネオン変圧器と C₂H₄ を組み合わせた大気圧プラズマ成膜法でも、紫外線の波長領域で段階的に透過率が上がっていることから、一定の紫外線遮断性の非晶質炭素膜を形成可能である

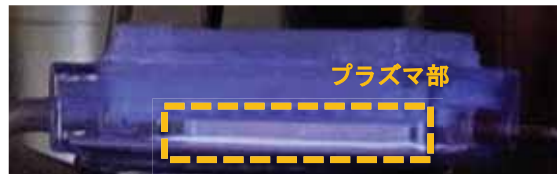


図 5 ナノパルス電源により発生させたプラズマ

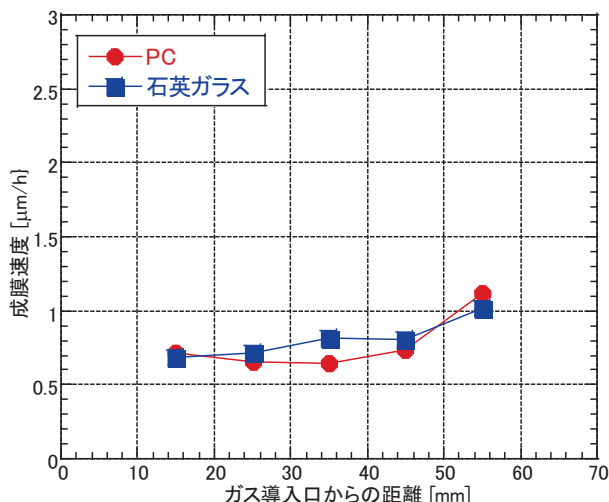


図 6 ガス導入口からの成膜分布(ナノパルス電源)

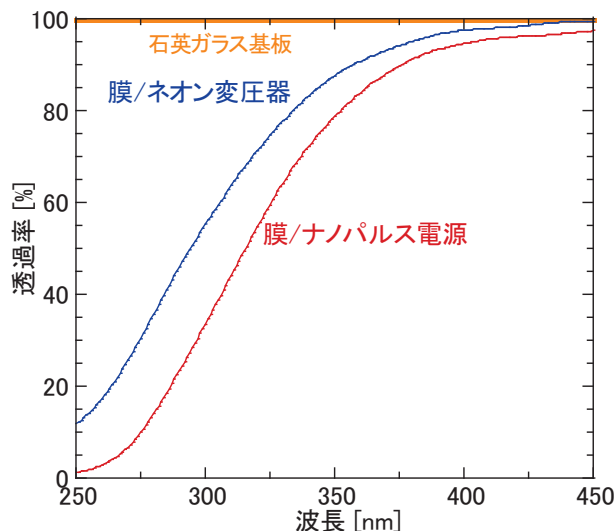


図 7 石英ガラス基板上膜の光透過スペクトル

ことを示している。

3.3 硬さ（PC）

ネオン変圧器及びナノパルス電源を用いて PC 基板上へ形成した膜について、最大試験荷重 0.1mN で微小押し込み硬さ試験を行い、得られた荷重と変位

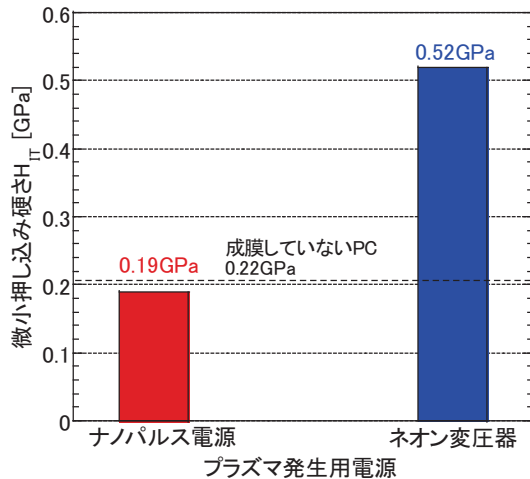
図8 微小押し込み硬さ H_{IT} の電源依存性

表1 形成膜及びPC基板の動摩擦係数

	形成膜	PC基板(比較)
動摩擦係数	0.55	0.59

の関係より算出した微小押し込み硬さ H_{IT} をそれぞれの電源に関して図8に示す。ネオン変圧器を用いて作製した膜の微小押し込み硬さは0.52GPaであり、成膜していないPCの微小押し込み硬さ $H_{IT}=0.22\text{GPa}$ ⁴⁾の2倍以上を示している。ナノパルス電源を用いて作製した膜の微小押し込み硬さは0.19GPaであり、PCの硬さと同じレベルであることが分かった。

3.4 動摩擦係数 (PC)

3.3で前述したとおり、PC基板上へ形成した膜の微小押し込み硬さ H_{IT} が高いネオン変圧器による形成膜について、摩擦試験を実施し動摩擦係数を測定した結果を表1に示す。PC基板のみの動摩擦係数と比較すると、成膜していないPC基板が0.59、成膜したPCが0.55であり、膜の形成により動摩擦係数を約7%低減することができた。

4. おわりに

本研究では樹脂部品に低コストで機能性を付与することを目的として、直接式大気圧プラズマ成膜法による非晶質炭素膜の形成について取り組んだ。プラズマ発生用電源としてナノパルス電源とネオン変圧器を用いて、成膜用原料ガスとして C_2H_4 を使用し、PC及び石英ガラスの基板に成膜を行い、形成した

膜の成膜速度分布、紫外線遮断性、硬さ、動摩擦係数をそれぞれ評価した。その結果、次のことを明らかにした。

- (1) ネオン変圧器をプラズマ発生用電源に用いた方が成膜速度は速い。また、ナノパルス電源を用いた場合においても、プラズマ発生装置の構造を変えることで5倍に向上させることができた。
- (2) ナノパルス電源とネオン変圧器のいずれでも紫外線遮断性を有しており、ナノパルス電源は膜厚が薄いにもかかわらず良好であった。
- (3) 微小押し込み硬さは、ネオン変圧器による成膜で、成膜していないPCの2倍以上の硬さが得られた。
- (4) 動摩擦係数は、ネオン変圧器による成膜で、成膜していないPCから約7%低減することが確認できた。

以上のことより、機械的特性はネオン変圧器の方が優れ、光学的特性はナノパルス電源の方が優れている。両方の特性を併せ持つには、ネオン変圧器をプラズマ発生用電源として用いることが望ましいと考える。

本研究を実施するにあたって使用した高電圧・電流測定装置及び摩擦摩耗試験機は公益財団法人JKAの補助により導入し、レーザー顕微鏡及び紫外可視分光光度計は電源立地地域対策交付金により導入した。また、超微小押し込み硬さ試験機は福岡県工業技術センター機械電子研究所が公益財団法人JKAの補助により導入した機器を使用した。

最後に、微小押し込み硬さ試験に関する助言、機器利用でご尽力いただいた福岡県工業技術センター機械電子研究所材料技術課の南守課長及び菊竹孝文主任技師に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* **37**, 129-281 (2002).
- 2) 平井智紀, 河合信次, 円城寺隆志, 江口良寿, 三沢達也, 令和3年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.30, 5-10 (2022).
- 3) 平井智紀, 円城寺隆志, 河合信次, 江口良寿, 三沢達也, 令和4年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.31, 5-9 (2023).
- 4) 円城寺隆志, 平井智紀, 河合信次, 江口良寿, 三沢達也, 令和4年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.31, 11-14 (2023).
- 5) 河合信次, 円城寺隆志, 平井智紀, 三沢達也, 令

- 和5年度佐賀県工業技術センター研究報告書,
No.32, 1-5 (2024).
- 6) 高木浩一, 浪平隆男, 電気学会誌, Vol.126,
781-787 (2006).
- 7) G. Lazar, Mater. Lett. **57**, 586-588 (2002).
- 8) M. M.Morshed *et al.*, J, Mater. Process. Tech., **169**,
219-222 (2005).