

大気圧プラズマ成膜法による DLC の高質化の可能性検討

材料環境部

平井智紀 河合信次

円城寺隆志 江口良寿

佐賀大学理工学部

三沢達也

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の製造コストを下げることで、その適用範囲の拡大を図るため、真空環境が不要な大気圧プラズマを用いたリモート式及び直接式の2つの方法でガラス基板に成膜を行った。いずれも電源に安価なネオン変圧器、放電ガスにアルゴン (Ar)、原料ガスにエチレン (C₂H₄) を用いた。リモート式では低い流量でも電極周辺の発熱を抑えるプラズマ発生部を作製することで成膜速度 1.8 μ m/h 以上、直接式では 50mm の長さに渡って成膜速度が約 1 μ m/h のいずれも平滑 (算術平均面粗さ Sa が 0.02 μ m 以下) な透明膜の成膜条件を見出した。一方、膜の最大ビッカース硬さ(Hv0.005/10)はリモート式で 76Hv、直接式で 58 Hv となり、ポリカーボネート (14Hv) より硬いレベルであった。また、膜の化学的構造はラマン分光分析から DLC の特徴を有していた。これらのことから、ネオン変圧器で形成した膜はポリマーライクの非晶質構造を持つ炭素膜であると考えられた。将来、低摩擦、紫外線遮蔽、ガスバリア、絶縁、耐薬品等の機能を低コストで製品に付与できる可能性がある。

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は非晶質炭素膜のひとつであり、高硬度、低摩擦係数、高絶縁性、高化学安定性などの特徴を有しているため、切削工具をはじめ、自動車などの輸送分野、摺動部品、環境、航空宇宙、電子機器、医療器具など幅広い分野に応用されている。

DLC 薄膜の代表的な形成方法は、プラズマ化学気相堆積法や物理気相堆積法であるが、いずれも真空環境下でのバッチ処理のため低生産性であることから高コストとなり、適用範囲が限られている。したがって適用範囲を拡大させるためには DLC 成膜工程の低コスト化が鍵となる。

一方、大気圧プラズマ成膜法は真空装置が不要であるため、設備コストが低く、排気時間等が不要であり、短時間処理が期待されている。しかし、プラズマの不安定性や薄膜の不均質性などの問題があり、低コスト・高品質な DLC 成膜技術の開発が求められている。

工業技術センターでは令和2年度から大気圧プラズマ法に注目し DLC 成膜を試みてきた。その際、従来の真空環境下でコストをかけて形成するような極めて硬い DLC 膜ではなく、できるだけ低コストで成

膜を実現し、その特性を活かして製品の付加価値を向上させることをコンセプトとした。そこで、安価なネオン変圧器と可変変圧器の組合せを大気圧プラズマの発生電源として用いた。プラズマ発生部には、処理面積は狭いが被処理物の形状に制約が少ないリモート式を選定した。リモート式はプラズマ発生部と被処理物との空間を別にし、発生させたジェット状のプラズマを被処理物に照射するものである。プラズマ発生部の構成は、誘電体に絶縁管、内部電極にステンレス鋼の SUS304 製メッシュ、外部電極に Cu (銅) を用いた円柱状であり、Ar 等の放電ガスに高電圧を印加することでプラズマ化した。そして、成膜実験において、Ar プラズマに総流量の 5%にあたる C₂H₄ を混合させて成膜室内でガラス基板に照射し、膜の形成が可能であることを確認した¹⁾。これらの実験では、10L/min と多くの Ar を流したことから、ガスの使用効率を高めるため低流量化を試みた。しかし、6L/min の Ar に 5%にあたる C₂H₄ を導入したところ、5 分も立たずに絶縁管の外部電極周辺が 180 $^{\circ}$ C (使用したサーモグラフィの測定限界) を超え、プラズマの色が白からオレンジに変化し、通常とは異なる臭いも発生したため、危険と判断し実験を中止した。将来的には熱に弱いプラスチック

表面への成膜にも応用したいことから発熱対策が必要なことが分かった。また、透明、平滑、均質、高硬度といったより高質な膜を形成する成膜条件の検討にあたって、このプラズマ発生部は形状が不安定な SUS メッシュを絶縁管内部に配置することから、発生プラズマの長さ等のばらつきも多いことが判明した。

そこで、本研究では装置の高コスト化、大型化に繋がる水冷等の装置を用いることなく、ガスの低流量に伴う発熱を抑制できる新たな構造のリモート式プラズマ発生部を作製して成膜を試みた。一方、リモート式は様々な形状に成膜が可能であるが処理面積は狭いことから、より広い範囲に成膜が可能な平行平板型の電極を用いた直接式大気圧プラズマ成膜装置を併せて作製し成膜を試みた。本報ではこれら実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 リモート式大気圧プラズマ成膜

2.1.1 リモート式のプラズマ発生部及び成膜室

作製したプラズマ発生部及び成膜室の構造を図 1 に示す。プラズマ発生部の発熱対策として、絶縁管より低い比誘電率の誘電体を用いることを検討し、誘電体にはシリコンゴム管、その支持体としてガラス管を用いた。また、内部電極の形状を一定にするためアルミニウム (Al) 管を用い、その一端を封止するとともに、上流側で Al 管の外側を放電ガスの Ar が流れるように穴を設けた。これにより内部電極と外部電極の間に Ar が流れて、高電圧を印加することでこの間にプラズマを発生させることができる。なお、内部電極の先端位置は変更ことができ、外部電極の下端と重なる所を基準(0)に基板側に近づく方を正と表す。

電源として、内部電極と外部電極の間にネオン変圧器 (レシップ製 ALPHANEON M-5) と可変変圧器を設け、可変変圧器で電圧を制御してネオン変圧器で高電圧を印加した。ネオン変圧器に AC100V を入力すると 9kV、約 20kHz が出力される仕様である。そして、ガラス管出口にプラズマと原料ガスを混合させるガス合流口 (T字管) を接続し、下流の成膜室内に導く構造とした。

成膜室は透明な樹脂製であり、内底にシリコン製シートを敷き、側壁の 2 か所の穴からチューブを介してガスを排出する構造とした。成膜室の外底は、基板側の種々のアース電極の取り外しが可能である。

2.1.2 リモート式のプラズマ発生部の簡易評価

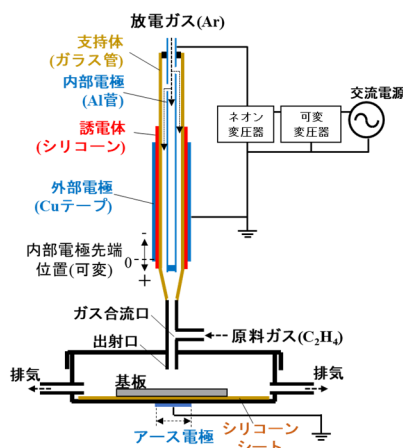


図 1 プラズマ発生部及び成膜室の構造 (リモート式)

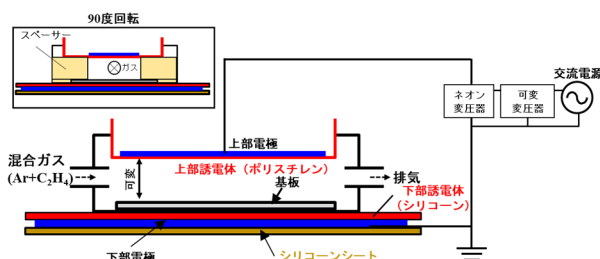


図 2 プラズマ発生部兼成膜室の構造 (直接式)

成膜条件を検討する前に、作製した発生部と成膜室を用いて PP (ポリプロピレン) 基板表面のプラズマ処理を行い、水と PP の接触角による簡易的な評価を行った。具体的には、原料ガスの入り口を封止して Ar のみを流し、Ar 流量及び内部電極先端位置の違いによる効果を比較した。この時、ネオン変圧器に入力可能な最大電圧 110V を入力することで 9.9kV 相当を電極間に印加し、Ar プラズマを出射口から 4mm 離れた PP 基板 (50×25×1mm) に 30 秒間照射した。成膜室の外底には全面を覆うように Cu 板を敷いてアースと接続することでプラズマの強化を図った。接触角の測定方法については、後述の評価方法に記載する。

2.1.3 リモート式の成膜実験

前述のプラズマ発生部の簡易評価の結果を基に成膜実験を行った。原料ガスには純度 99.99% の C₂H₄ を用いた。基板にはスライドガラスを用い、エタノールで表面を洗浄後、成膜後の膜厚測定のためにカプトンテープで一部を覆った。成膜実験では、アース電極の有無、総ガス流量に対する C₂H₄ 濃度、ネオン変圧器への入力電圧を変えて、外観の透明性や膜厚を評価した。さらに良好な膜に対して面粗さや硬さを確認し、一部ラマン分光分析による化学的構造解

析を行った。

2.2 直接式大気圧プラズマ成膜

2.2.1 直接式のプラズマ発生部兼成膜室

直接式のプラズマ発生部は上部電極と下部電極のそれぞれに誘電体を設けてその間でプラズマを発生させる誘電体バリア放電であり、その間に基板など被成膜物を配置するため成膜室を兼ねている。作製したプラズマ発生部兼成膜室の構造を図2に示す。

上部誘電体にはポリスチレン、下部誘電体にはシリコンを用いた。上部の電極(Cuテープ、長さ60mm、幅15mm)及び誘電体の高さは可変とした。交換することで厚みを調整できる2つのスペーサーを容器内に配置し、上部誘電体と基板の距離を変えつつ、ガスが流れる幅を16mmに固定できる。

2.2.2 直接式のプラズマ発生部兼成膜室の簡易評価

前述の2.1.1のリモート式と同様に、作製したプラズマ発生部兼成膜室について、Arのみを導入し、PP基板表面のプラズマ処理を行い、後述の方法で接触角を測定した。実験はAr流量及び上部誘電体と基板の距離を変えて行い、ネオン変圧器への入力電圧を110Vとし、30秒間処理を行った。処理後のPP基板の水接触角を測ることによりプラズマ強度の目安とした。

2.2.3 直接式の成膜実験

前述のプラズマ発生部兼成膜室の簡易評価の結果を参考に成膜実験を行った。成膜室にC₂H₄とArの濃度を変えて混合したガスを導入し、110Vを入力したネオン変圧器で高電圧を印加することでガラス基板に60分間成膜を行った。形成した膜の評価は、次節に示す外観や膜厚、面粗さ、硬さにより行った。

2.3 評価方法

2.3.1 発生したプラズマの簡易評価としての接触角

PPは水との接触角が100deg前後の撥水性を示す材料である。Ar等のプラズマをPP表面に照射することで親水性になることが知られている²⁾ことから、簡易的にプラズマの強さを評価できると考えられる。接触角計(協和界面科学製、DMe-211)を用いて、蒸留水1μLの液滴をPP基板に滴下し、4秒後の液滴の接触角を測定した。リモート式では照射中心を測定し、直接式ではガス導入口側の基板の端から中央までの数点を測定し平均した。

2.3.2 外観の評価

パラメータが多い成膜条件を迅速に検討するため、目視により膜の透明性を観察し、良好なものを選定した後に膜厚等の測定を行った。

2.3.3 成膜速度及び面粗さの評価

成膜速度は、成膜時に基板の一部に貼り付けたカプトンテープを剥がしてできた段差をレーザー顕微鏡(オリンパス株式会社製、OLS-4100)で測定した値を膜厚とし、1時間当たりの膜厚で算出した。また、面粗さは段差から0.3mm離れた箇所を129μm×129μmの範囲で測定し、算術平均面粗さSaとして評価した。

2.3.4 硬さ試験

膜の硬さはマイクロビッカース硬さ試験機(株式会社フューチャテック製、FM-ARS9000)を用い、押込み荷重5g、押込み時間10秒(Hv0.005/10:以下Hvと略)で試験を行い、近傍3ヶ所の平均値を用いた。

2.3.5 化学的な構造の分析

膜の化学的な構造を把握するため、一般的にDLCの評価に用いられているラマンスペクトルについて顕微レーザーラマン分光分析装置(日本分光株式会社製、NRS-5100)を用い、波長532nmのレーザーを照射して測定した。

3. 結果及び考察

3.1 リモート式の大気圧プラズマ成膜

3.1.1 大気圧プラズマ発生部のプラズマ強度の確認

リモート式のプラズマ強度の簡易評価として、図3にAr流量に対する接触角の関係を示す。Ar流量

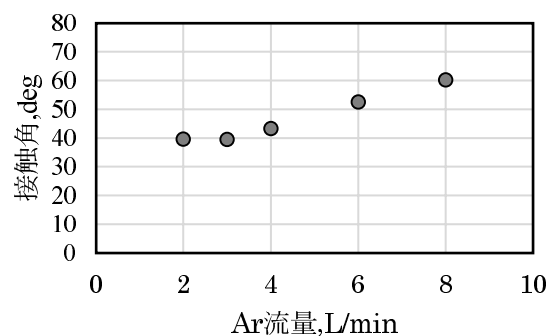


図3 Ar流量に対する接触角の関係

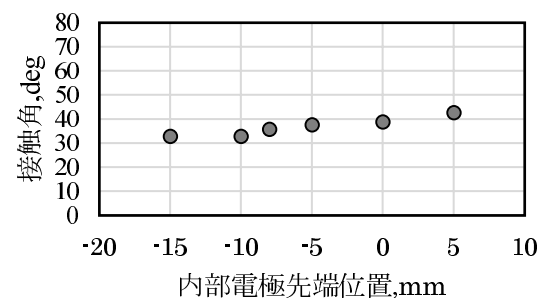


図4 内部電極先端位置に対する接触角の関係

は2~3L/minの低流量で接触角が低くなった。なお、流量を多くするとプラズマの発光は強くなるが、基板上に広がる面積が大きくなった。このことから、プラズマが拡散したため各測定点において相対的に接触角があまり小さくならなかったと考えられた。

また、図4に内部電極先端位置に対する接触角の関係を示す。内部電極先端位置により接触角が10deg程度変化し、-15mm、-10mmにおいて接触角が低くなった。これらの接触角が低い条件で高いプラズマ強度が得られると推察したため、後述の成膜実験に反映させた。

3.1.2 リモート式成膜の外観

前述のプラズマ発生部及び成膜室を用い、発生したArプラズマに3~9%の濃度C₂H₄を導入し、ガラス基板に成膜を行った。その結果、いずれも薄い黄褐色の透明膜を得た。DLCはグラファイト構造に由来する黄褐色の透明膜であり、膜厚に応じて濃くなるとされている³⁾。一例として、5%及び7%のC₂H₄で形成した膜の外観を図5に示す。なお、基板を方眼紙から数mm嵩上げて撮影しており、透過して見える罫線の様子から膜による大きな光の歪みはなかった。

3.1.3 リモート式成膜の成膜速度及び面粗さ

図6に成膜速度に対する基板側へのアースの効果を示す。なお、プラズマをさらに強める目的でアース電極をφ15mmと小さくし、Ar流量は3L/min、総ガス流量に対するC₂H₄濃度は5%、プラズマ出射口と基板の距離は4mm、ネオン変圧器への入力電圧は110Vとし、60分間の成膜を行った。アースを設けることにより、最大膜厚が約2倍となり、基板側のアースには効果があることが分かる。また、成膜中の外部電極周辺の温度は80℃前後であり、基板はそれよりも低い温度であることから、プラスチックに対しても十分に成膜が可能な温度であった。

図7にC₂H₄濃度に対する成膜速度の分布を示す。なお、Ar流量、C₂H₄濃度、出射口と基板の距離、ネオン変圧器への入力電圧、成膜時間は前述と同じであり、φ15mmのアース電極を設けた。C₂H₄濃度が7%で最も成膜速度が速く、5%、9%の順で遅くなった。3%でも成膜を行ったが、中心付近に膜がほとんど形成されなかった。ここで、側面からC₂H₄を導入したため成膜中はプラズマがその流れに沿って広がっていたことから、中心位置から数mmずれた箇所での膜厚が最大となった。成膜速度の均一性について、最大成膜速度を示す箇所の±1mm範囲の平均成膜速度の80% (5% : 1.48μm/h, 7% : 1.78μm/h) 以上と



図5 形成した膜の外観

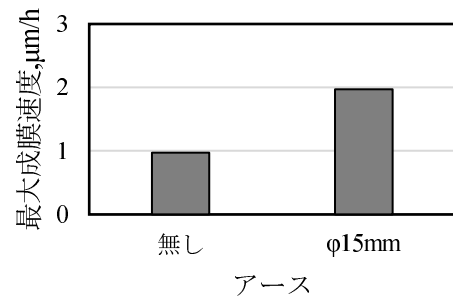


図6 成膜速度に対する基板側へのアースの効果

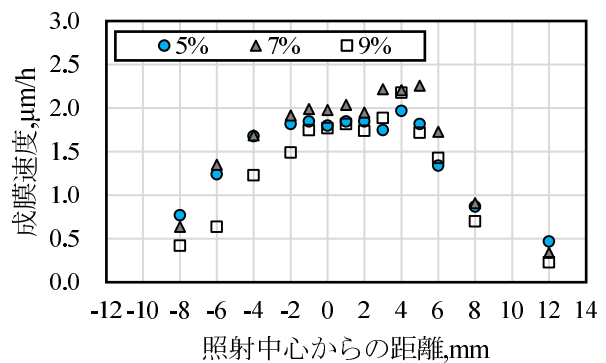


図7 C₂H₄濃度に対する成膜速度の分布

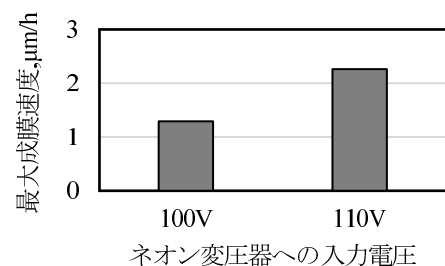


図8 成膜速度とネオン変圧器への入力電圧

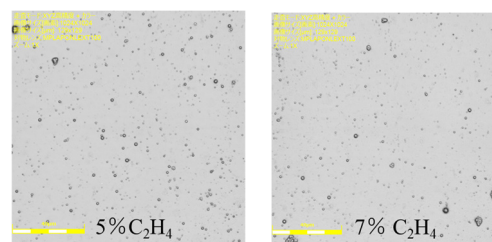


図9 形成した膜のレーザー顕微鏡像

なる広さを目安とした場合、 C_2H_4 が 5%と 7%においてその範囲（直径に相当）は 8mm であった。出射口内側の直径が 4mm であることから、その 4 倍の面積に対して成膜できていると考えられた。

図 8 に成膜速度とネオン変圧器へ入力した電圧の効果について示す。成膜速度が速い 7%の C_2H_4 の成膜条件から電圧を 100V に下げること、成膜速度も半減した。このことから、装置上の制約が無く電圧を上げることができれば、さらに成膜速度を向上できる可能性があると考えられる。

今回の実験で成膜速度が速かった 5%及び 7%の C_2H_4 で形成した膜のレーザー顕微鏡像を図 9 に示す。いずれも表面に粒子が見えるものの連続膜になっていることが分かる。5~9%の C_2H_4 で形成した膜の算術平均面粗さ S_a を図 10 に示す。 S_a は $0.01\sim 0.02\mu m$ であり、平滑な膜が得られた。特に、5%の C_2H_4 では面粗さが場所によらず小さい結果となった。

3.1.4 リモート式成膜の硬さ

5~7%の C_2H_4 で形成した膜の硬さ試験の結果を図 11 に示す。ビッカース硬さは 62~76Hv であり、5%で若干硬くなった。なお、試験後の圧痕の深さをレーザー顕微鏡で測定したところ約 $1.5\mu m$ であり、基板まで到達していないことから膜厚内の硬さを示していることを確認した。一方、耐摩耗性等の機械的特性向上を図るための DLC 膜は 1000Hv 以上であることから、その用途としては不向きであった。得られた膜は高分子の可能性も考えられたため、比較として熱可塑性プラスチックの中でも機械的特性に優れたポリカーボネート表面の硬さ試験を行ったところ 14Hv であったことから、熱可塑性プラスチックより硬い膜であると言える。

3.1.5 リモート式成膜の化学的構造の分析

5%の C_2H_4 で作製した膜のラマンスペクトルを図 12 に示す。波形には DLC の特徴であるダイヤモンド構造(sp^3 結合)に由来する $1350cm^{-1}$ 付近の D バンドとグラファイト構造(sp^2 結合)由来の $1580cm^{-1}$ 付近の G バンドの幅広いピークが確認できた。黄褐色の透明膜であることや硬さ試験の結果も踏まえると、得られた膜は単純な高分子の構造ではなく、DLC 構造の特徴を有しているもののポリマーライクの非晶質構造になっていると考えられた。

3.2 直接式の大気圧プラズマ成膜

3.2.1 直接式のプラズマ強度の確認

図 13 に PP 基板の水接触角に対する Ar 流量及び上部誘電体と基板の距離（以下、ギャップ）の効果を示す。前述の距離と Ar 流量には組合せにおいて

接触角が小さくなるのは、ギャップ 4mm と流量 2L/min の組合せ（流速 $0.52m/s$ ）、またはギャップ 6mm と流量 4L/min の組合せ（流速 $0.69m/s$ ）となった。両者は Ar の流速が近いことから、プラズマ強度は流速の影響を受けると考えられた。

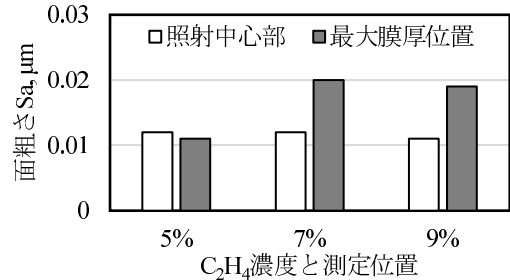


図 10 算術平均面粗さ S_a と C_2H_4 濃度

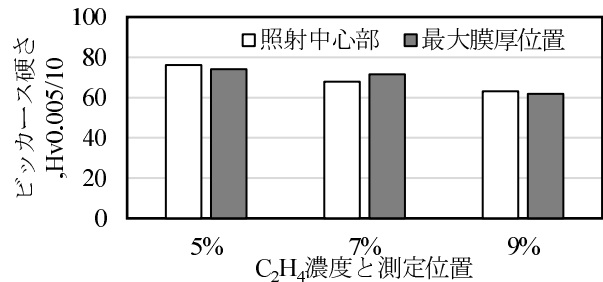


図 11 ビッカース硬さと C_2H_4 濃度

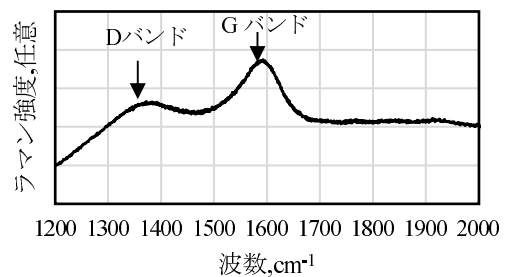


図 12 5% C_2H_4 で作製した膜のラマンスペクトル

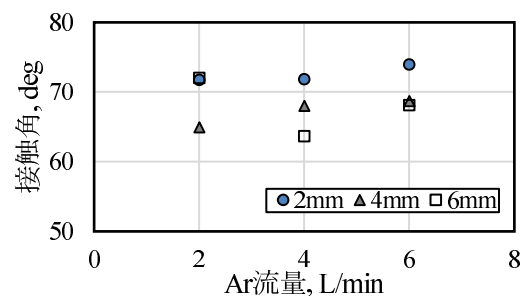


図 13 PP 基板の水接触角に対する Ar 流量及び上部誘電体と基板の距離の効果

表1 目視による C₂H₄ 濃度に対する膜の透明性

C ₂ H ₄ 濃度(%)	1	2	3	4	5
膜の透明性 (目視)	× (曇り)	× (曇り)	○ (透明)	○ (透明)	△ (僅かな曇り)

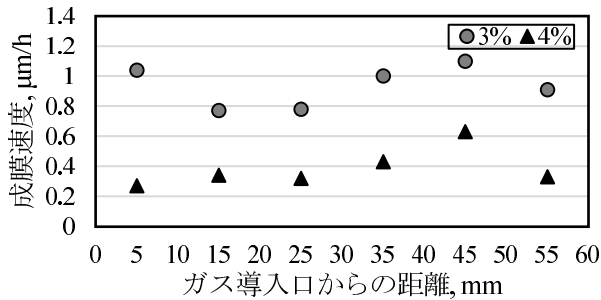


図14 C₂H₄ 濃度と成膜速度分布

3.2.2 直接式成膜の外観

成膜実験においては、前項の接触角測定の結果を基に、ガス流速がより遅い Ar 流量 2L/min とギャップ 4mm の組合せを選定した。C₂H₄ 濃度を変えて作製した膜について目視による観察を行い、透明性などを比較した結果を表1に示す。C₂H₄ 濃度が2%以下では曇りが表れ、3~4%でほぼ無色透明となり、5%でわずかに曇る結果となった。

3.2.3 直接式成膜の成膜速度及び面粗さ

得られた透明膜について、図14にC₂H₄濃度と成膜速度分布の関係を示す。3%のC₂H₄では、ばらつきがあるものの長さ50mmに渡って1μm/h前後の成膜速度で推移しており、リモート式に比べ直接式は広範囲の成膜に適することが確認できた。また、基板中央付近の面粗さ Sa は 0.011μm であり、非常に平滑であることを確認した。

3.2.4 直接式成膜の硬さ

3%のC₂H₄の成膜時間を延ばして膜厚を2μm以上とした膜の硬さ試験を行った結果、最大で58Hvとなり、リモート式と同等の硬さであった(図表に示さず)。

4. おわりに

本研究では、DLC膜の形成を低コストで実現するため、リモート式及び直接式のプラズマ成膜装置を

作製して、電源に安価なネオン変圧器、放電ガスに Ar、原料ガスに C₂H₄ を用いて成膜を試みた。

リモート式ではプラズマ発生部の誘電体にシリコンを用いることでプラズマ発生部の発熱を抑えつつ3L/minの低いAr流量で成膜を行い、プラズマ射出口の4倍の面積に1.8μm/h以上の速度で成膜を可能とした。一方、直接式では長さ50mmに渡って1μm/h前後の成膜速度を得た。いずれの方法とも Sa が 0.02μm 以下と平滑で透明な膜を形成することができた。

一方、膜の最大硬さはリモート式において76Hv、直接式において58Hvとなり、熱可塑性プラスチックのポリカーボネートより硬いレベルであった。

また、膜の化学的構造はラマン分光分析からDLCの特徴を有していたことから、膜の外観や硬さも考慮するとネオン変圧器で形成した膜はポリマーライクの新物質構造を持つ炭素膜であると考えられた。

非常に安価な装置構成で膜ができたことから、将来、硬さ以外の特徴である低摩擦、紫外線遮蔽、ガスバリア、絶縁、耐薬品等の機能を低コストで製品に付与できる可能性がある。

今回作製した大気圧プラズマの装置は濡れ性改善などの表面改質には十分使えるものであり、成膜も可能であったが、高硬度膜の形成には電源の出力等の能力が不足していると考えられる。今後硬さの向上を図るためには、RF(Radio Frequency)電源や短パルス電源など電源の種類やそれに合わせたプラズマ発生部の見直しが必要であり、これらも引き続き取り組んでいきたい。

なお、本研究を実施するにあたって使用したレーザー顕微鏡、マイクロビッカース硬さ試験機及び顕微レーザーラマン分光分析装置は、電源立地地域対策交付金で導入した。

参考文献

- 1) 河合信次, 平井智紀, 円城寺隆志, 令和2年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.29,65-68(2020)
- 2) 北野勝久他, J. Plasma Fusion Res., 84 (1), 19-28 (2008)
- 3) 柳原英人, 表面技術, Vol.65, No4, 158-161 (2014)