

# 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3報）

—直接式プラズマ成膜法による樹脂上への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

佐賀大学理工学部

三沢達也

プラスチック製品の表面に低摩擦、紫外線遮断等の機能性膜を低コストで形成することを目指し、機械的特性に優れたエンジニアリングプラスチック材料であるポリカーボネート（PC）上への非晶質炭素膜の形成を大気圧プラズマ成膜法により試みた。直接式大気圧プラズマ発生部を用いた成膜装置を試作し、成膜速度に与える原料ガスの影響及びプラズマ用電源であるネオン変圧器とナノパルス電源の影響を評価した。さらに、膜の硬度が耐摩耗性に影響を与えることから、形成膜の微小押し込み硬さを評価した。その結果、原料ガスの種類は成膜速度に影響し、メタン（ $\text{CH}_4$ ）及びエタン（ $\text{C}_2\text{H}_6$ ）と比べ、エチレン（ $\text{C}_2\text{H}_4$ ）は7倍速い成膜速度であった。また、電源の種類も大きく影響し、ナノパルス電源に対してネオン変圧器は8倍速い成膜速度であった。なお、 $\text{C}_2\text{H}_4$ とネオン変圧器を用いてPC基板上に形成した膜の微小押し込み硬さは約0.5GPaを示し、PC基板の2倍以上の値を示した。本研究で作製した直接式大気圧プラズマ成膜装置によってPC上に膜を形成できたことから、樹脂へ非晶質炭素膜の機能を付与できる可能性が高まった。

## 1. はじめに

自動車産業では使用部品の軽量化が進み、プラスチックの利用が盛んになっているが、プラスチックは表面硬度が低い、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成形品の表面に低摩擦性、耐摩耗性、紫外線遮断性など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 $\text{sp}^2$ 成分及びダイヤモンド構造に由来する $\text{sp}^3$ 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、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。その特性としては前述以外にも高硬度、高化学安定性、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、炭化水素イオンを前駆体としたイオンプロセスを主としているため、数Pa程度の低真空下のプラズマを利用して成膜される。仮に、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を小型化できただけでなく、真空容器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。そこで、我々は、真空装置不要で気体の温度が低い大気圧非平衡プラズマ（以下、大気圧プラズマという）を使用する成膜法に注目し、低コストでの非晶質炭素膜の形成に取り組んでいる。

大気圧プラズマ成膜法による非晶質炭素膜の先駆的研究は、東京工業大学の太田グループが行っている<sup>1)2)</sup>。太田等はナノ秒（ns）の高電圧パルス（10kHz以上の高繰り返し周波数）によるアーク放電移行を抑制し、高速成膜が可能であるナノパルス大気圧プラズマCVD法を開発し、準大気圧（26.7kPa）<sup>1)</sup>及び大気圧（101kPa）<sup>2)</sup>において20GPa以上の硬度を有するDLC等の非晶質炭素膜を形成した。この研究における放電ガスは放電のしやすさからヘリウム（He）を用いているが、Heより安価で入手しやすいアルゴン（Ar）を使用するプラズマの生成が望まれている。

そこで、我々はこれまでに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りリモート式成膜法において実現できることを実験により確かめた<sup>3)5)</sup>。また、特別な冷却機構を用いずにプラズマ発生部の発熱を抑制する<sup>4)</sup>ことが確認され、樹脂部品への膜形成の期待が高くなった。

本研究では、より大きな部品（広い面積）の成膜の可能性のある直接式大気圧プラズマ発生部を作製し、まず成膜速度への原料ガス（炭化水素ガス）の影響について評価した。次に、膜形成に及ぼすプラズマ発生用電源の影響を評価するため、ネオン変圧器とナノパルス電源を比較した。さらに、耐摩耗性に関与する膜の硬さに関し、超微小押し込み硬さ試験機により評価した。本報告では、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

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、その間でプラズマを発生させる誘電体バリア放電である。また、その中は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1に示す。上部誘電体にはポリスチレン、下部誘電体にはポリスチレンに加えシリコンを用いた。上部誘電体の外側に上部電極（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。また、2つのスペーサーを容器内に配置し、ガスが流れる幅（図1の奥行）を上部電極の幅に近い16mmに制限した。

### 2.2 基材及び成膜方法

成膜用基材として、膜の評価のしやすさとプラズマ照射の影響を受けにくい表面の安定性から、これまでの報告<sup>3)5)</sup>と同様にスライドガラス（76mm×26mm×1mm）を用いた。また、新たに熱可塑性樹脂の一種であるPC（60mm×26mm×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するエンジニアリングプラスチック材料であり、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。本研究では樹脂材料への機能性の付与を検討するため、PC上へ非晶質炭素膜の形成を試みた。なお、後述の膜厚等々を評価するため、成膜されない領域が得られるように、基板中央にポリイミドテープを貼り付けた。

プラズマ発生用電源には、ネオン変圧器及びナノパルス電源を用いた。ネオン変圧器（レシップ製、ALPHANEON M-5）は可変変圧器に接続することで数kV～10kVに出力電圧を制御することができ、その周波数は約20kHzである。本研究ではネオン変圧器とともに、数十nsの短パルスの高電圧を発生できるナノパルス電源（末松電子製作所製、PPM1000S-

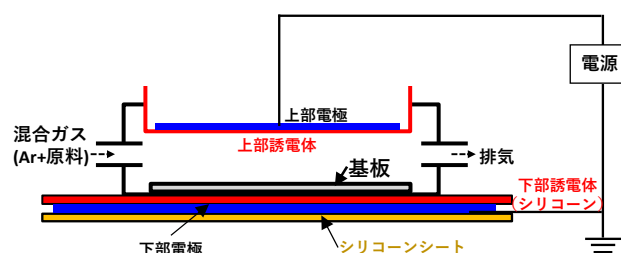


図1 直接式大気圧プラズマ成膜装置

1KESP) を電源として用いた。本電源の特徴は、断続的に最大25kVの電圧をON、OFFすることで、気体の温度を上昇させず、安定した非熱平衡のプラズマを生成できることである<sup>6)</sup>。なお、印加電圧は高電圧・電流測定装置（テクトロニクス&フルーク製、P6015, TCPA312A, MSO 2-BW-200）により測定した。

放電ガスにはAr、原料ガスにはメタン（CH<sub>4</sub>）、エタン（C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）及びエチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）を用いた。実験は成膜室に原料ガス（Arと濃度を変えた原料ガス）を導入し、高電圧を印加することによりガラス基板に60分間成膜を行った。

### 2.3 評価方法

#### 2.3.1 膜厚及び成膜速度の評価

膜を形成した基板に対して、ポリイミドテープを剥がした後に生じる段差をレーザー顕微鏡（オリンパス製、OLS-4100）で膜厚として測定し、成膜時間との関係から成膜速度を算出した。

#### 2.3.2 微小押し込み硬さ試験

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<sub>IT</sub>を測定した。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。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 成膜用原料ガスの影響

我々はこれまでに直接式大気圧プラズマ成膜装置を試作し、Ar流量2L/min、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%及び誘電体-基板間距離4mmという成膜条件において、成膜速度1μm/hにより透明膜の形成を確認している<sup>3)</sup>。そこで、本研究では成膜速度への原料ガスの影響を評価するため、非晶質炭素膜形成用の原料ガスCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を用い、ネオン変圧器から電圧10kV

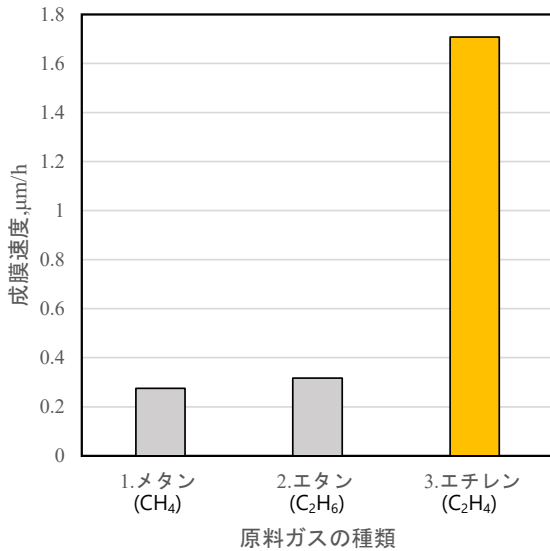


図2 原料ガスと成膜速度の関係

成膜条件はネオン変圧器, ガラス基板, Ar 流量 2L/min 及び原料ガス ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  及び  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) 濃度 3%である。

を上下電極間に印加してスライドガラス基板への成膜を行った。図2に Ar 流量 2L/min, 原料ガス濃度 3%における各ガス種と成膜速度との関係を示す。 $\text{CH}_4$  及び  $\text{C}_2\text{H}_6$  は成膜速度が約  $0.25\mu\text{m/h}$  であるが,  $\text{C}_2\text{H}_4$  では  $1.7\mu\text{m/h}$  以上の成膜速度を有していることが分かる。この結果より, 成膜速度が大幅に速い  $\text{C}_2\text{H}_4$  を原料ガスとして選定した。

### 3.2 プラズマ発生用電源の影響

次に, 成膜へのプラズマ発生用電源の影響を評価するため, ネオン変圧器及びナノパルス電源により PC 基板上へ膜を形成した。なお, 成膜用ガスには前述3.1で選定した  $\text{C}_2\text{H}_4$  を用いた。ネオン変圧器 (10kV) 及びナノパルス電源 (25kV) により発生させた  $\text{C}_2\text{H}_4$  導入後のプラズマの状態を図3及び図4に示す。図3のネオン変圧器において, プラズマは白熱電球色を帯び, 多くの光の筋 (ストリーマ) を含んだ強い発光が観察された。一方, 図4のナノパルス電源においては, ストリーマがなく, グロー放電状態を示す空間一様の淡い色の発光となった。

さらに, ネオン変圧器 (10kV) を用いた PC への成膜では Ar 流量を 2L/min とし,  $\text{C}_2\text{H}_4$  濃度を 3%, 4%及び 5%に変えて成膜を行った。ガス導入口からの距離と成膜速度との関係を図5に示す。図よりいずれの濃度においても導入口から 50mm まで成膜速度が均一になっており, その平均値は  $1.2\mu\text{m/h}$  であった。一方,  $\text{C}_2\text{H}_4$  濃度 3%におけるガラス基板上への成膜速度は図2に示す通り  $1.7\mu\text{m/h}$  であり, 図5

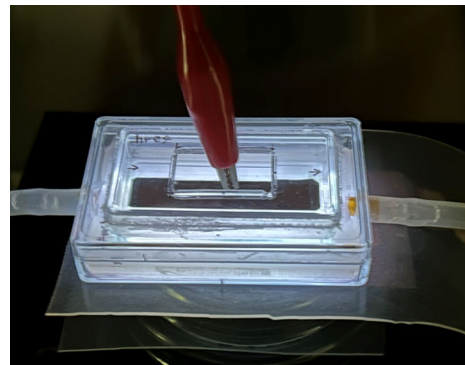


図3 ネオン変圧器により発生させたプラズマ

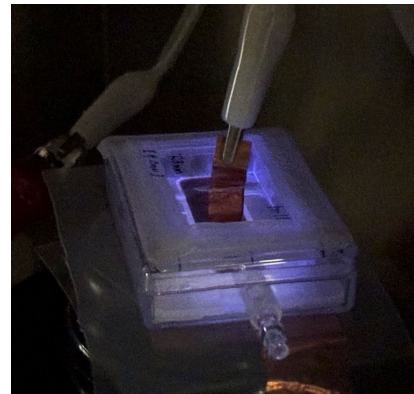


図4 ナノパルス電源により発生させたプラズマ

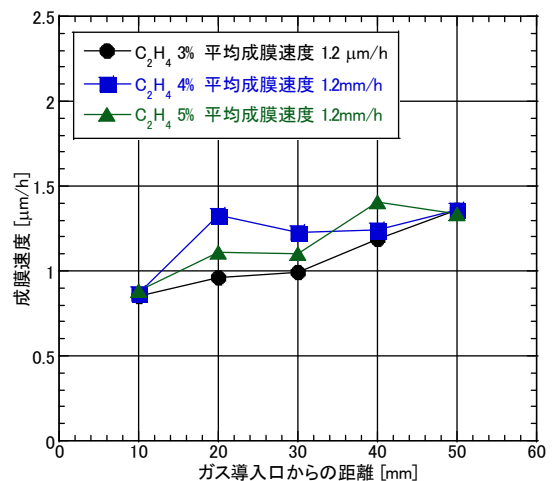


図5 ガス導入口からの距離と成膜速度の関係  
成膜条件はネオン変圧器, PC 基板, Ar 流量 2L/min, ならびに  $\text{C}_2\text{H}_4$  濃度 3%, 4%及び 5%である。

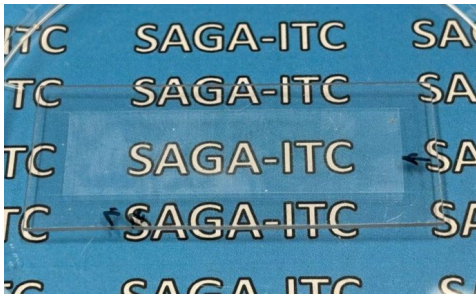


図6 ネオン変圧器を用いて形成した膜の外観

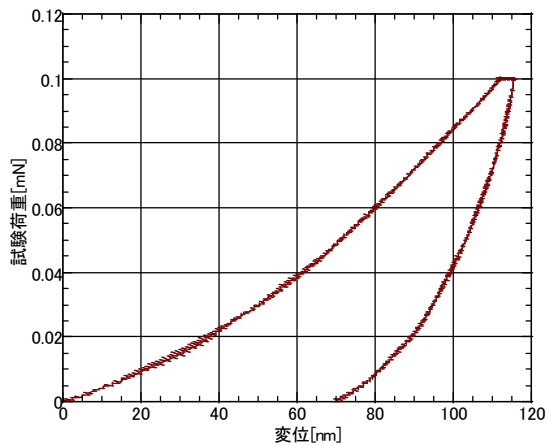


図7 形成した膜の微小押し込み硬さ

成膜条件はネオン変圧器，PC基板，Ar流量2L/min及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%である。

に示すC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%におけるPC基板上への平均成膜速度1.2μm/hよりも速い。この成膜速度の違いはガラスとPCの誘電率（ガラス7.5F/m, PC3.1F/m）やプラズマ耐性の違いに起因していると考えられる。ここで、作製した膜の外観を図6に示す。形成膜はわずかな曇りがあるものの透明であった。

ナノパルス電源を用いてネオン変圧器の場合と同じ条件で成膜したが、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度を4%及び5%に上げるとプラズマの発光がほぼ消えた。このことから、発光が確認できた3%のみPC基板上への成膜を行った。Ar流量2L/min及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%とし、ナノパルス電源の最大設定条件である出力電圧25kV、パルス幅25ns及び繰り返し周波数1kHzとした。その結果得られた成膜速度は0.15μm/hであり、ネオン変圧器を用いた成膜速度よりもはるかに遅い結果となった。これはナノパルス電源におけるパルス電圧のON時間（25ns）と繰り返し周波数の積から1秒間あたり25×10<sup>-6</sup>sしか電圧が印加されず、プラズマへの

電力量の違いが原因として考えられるため、大気圧プラズマを使用する成膜にはナノパルス電源よりネオン変圧器が適している。

### 3.3 膜の物性（硬さ）

ネオン変圧器を用いて成膜した膜を最大試験荷重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の関係を図7に示す。これより算出した微小押し込み硬さH<sub>IT</sub>は0.52GPaであり、この値は高硬度DLCの目安とされる10GPa以上には至っていないが、PCの微小押し込み硬さH<sub>IT</sub>=0.22GPa<sup>4)</sup>であり、基板の2倍以上を示している。一方、ナノパルス電源では膜厚が0.15μmと非常に薄く、押し込み荷重を0.03mNまで下げたが、測定データにノイズが大きく加わり、信頼性のある硬さを測定できなかった。

## 4. おわりに

本研究では樹脂成形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装置を開発し、プラズマ発生用電源としてネオン変圧器及びナノパルス電源、成膜用原料ガスとしてCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、膜用基材としてガラス及びPCを用いた成膜実験を行い、形成した膜の成膜速度分布及び微小押し込み硬さを評価した結果、次のことを明らかにした。

- (1) 原料ガスの種類は成膜速度に大きく影響し、ネオン変圧器、ガラス基板及び原料ガス濃度3%の条件において、CH<sub>4</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>と比べ、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は7倍速い1.7μm/hであった。
- (2) 電源の種類も成膜速度に大きく影響し、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%及びPC基板の条件において、ナノパルス電源に対してネオン変圧器は8倍速い最大1.2μm/hであった。
- (3) ネオン変圧器及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%の条件において、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度3%PC基板に形成した膜の微小押し込み硬さH<sub>IT</sub>は約0.5GPaを示し、PC基板の2倍の値を示した。

以上より、安価なプラズマ用電源であるネオン変圧器とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を用いることで、PC基板への非晶質炭素膜の形成を低コストで実現することができた。

今後は、直接式プラズマ発生部における誘電体—PC基板間距離やC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>流量を変える成膜を行い、膜の微小押し込み硬さのみならず、膜の摩擦係数や紫外線遮断性を評価する。

本研究を実施するにあたって使用した高電圧・電

流測定装置は公益財団法人 JKA の補助により導入し、レーザー顕微鏡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技術研修、試験方法に関する助言、機器利用等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島崎良主任技師に感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) N. Ohtake *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43** L1406-L1408 (2004).
- 2) Y. Kondo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **44** L1573-L1575 (2005).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) 高木浩一, 浪平隆男, 電気学会誌, Vol.126, 784-787 (2006).