

大気圧プラズマを用いた成膜技術の可能性検討

材料環境部

河合信次 平井智紀

円城寺隆志

誘電体バリア放電方式の大気圧プラズマ発生装置を試作し、炭化水素ガスを導入した大気圧プラズマによりダイヤモンドライクカーボン薄膜の形成を試みた。まず、試作したプラズマ発生部にアルゴンガスを導入して発生させた青紫色のジェットがアルゴンプラズマであることをポリプロピレン表面に照射した時の濡れ性の変化で確認した。さらに、アルゴン大気圧プラズマにエチレンを導入し、スライドガラスに照射することによりダイヤモンドライクカーボン薄膜の形成が確認された。

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜は、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合とグラファイト構造に対応する sp^2 結合の両者を炭素原子の骨格構造とした非晶質炭素薄膜である。特徴として高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高化学安定性、高ガスバリア性、高生体親和性などを有している¹⁾²⁾。そのため、金型、切削工具(ドリル、エンドミルなど)、PETボトル(酸素バリア膜)等を中心にDLC薄膜の形成が行われており、最近では医療用器具(カテーテル、ステント、人工血管など)や低炭素社会の実現を目指したエネルギー効率(発電効率、燃費、電費など)の向上のために自動車エンジンの摺動部品(ピストンリング、カムシャフトなど)に用いられるなど、DLC薄膜への期待は高まっている。佐賀県内のものづくり企業は、シャフト、シリンダー、金型、切削工具、アルミニウム部材、樹脂成形、さらに広く自動車産業に携わっており、自社でDLC薄膜の形成が可能になれば、競争力の強化に繋がると考えられる。

DLC薄膜の形成には、プラズマ化学相堆積(PECVD)法、スパッタリング法、アーク放電法などによりプラズマを利用しているが、真空環境下でのバッチ処理のため、前工程を含めて形成に時間がかかり、低生産性であることから高コストとなる。そのため、多くの優れた特性を有するDLC薄膜の適用範囲を拡大するための最大の課題は、製造コストの大幅な削減である。

一方、プラズマを利用する生産プロセスの低コスト化には大気圧下で常温のプラズマを発生させる大気圧プラズマを利用する方法がある。岡崎らは電極間に誘電体を配し、電極間に交流電圧を印加することでプラズマを生成させる誘電体バリア放電方式を

用いて、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、酸素(O₂)及びドライ空気を導入することで大気圧グロー放電プラズマが生成することを見出した³⁾⁴⁾。この大気圧プラズマは、真空維持のプロセスが不要であり、連続処理が可能で低コスト化が図られることから、生産性が高く厳しいコスト管理で知られる自動車産業において樹脂表面の改質(接着性向上)などに利用されている。さらに、最近では殺菌・滅菌などの医療分野や農業分野への応用が広がっている⁵⁾。

また、大気圧プラズマをPECVD法などの成膜プラズマ源として用いる低コストなDLC成膜技術の研究が始まっている。しかし、真空下の低圧プラズマでの成膜と比較すると、大気圧下ではプラズマが雷のようなアーク放電に移行しやすく不安定であること、成膜速度が速すぎるため膜の均質性や緻密さに欠けることから形成膜の機械的特性が弱いことが課題となっている。そのため、大気圧プラズマによる成膜は、実用化例が少なく、研究室レベルに留まっている。

そこで本研究では、大気圧プラズマを用いたDLC成膜技術の実用化の可能性を検討することを目的に、誘電体バリア放電方式の大気圧プラズマ発生装置を試作し、炭化水素ガスを導入したプラズマを用いてDLC薄膜の形成を試みた。

2. 実験方法

2.1 大気圧プラズマ発生部の製作

本研究で試作したプラズマ発生部を図1に示す。銅(Cu)テープを貼った絶縁管の内部にSUS304メッシュ金網を円筒状に挿入した構造とした。この構造により、誘電体(絶縁管)を挟んだCuテープとSUSメッシュの間に電圧を印加することで誘電体バリア

放電を発生させることができる。放電には高電圧が必要のため、ネオン変圧器(レシップ製 APLPHA NEON M-5)と可変変圧器(東京理工舎製 RSA-10)を使用し、交流電源の電圧を昇圧させた。なお、ネオン変圧器はAC100Vを入力すると9kVに昇圧する仕様となっている。

2.2 濡れ性評価による大気圧プラズマ発生確認

Ar プラズマを ポリプロピレン(PP)表面に照射すると濡れ性(親水性)が改善することが知られている⁹⁾ことから、試作した発生部から放出された物質の状態がプラズマであることを確認するため、放出物質を 10 秒間照射し、照射直後と 3 日後における樹脂表面の濡れ性を接触角計(協和界面科学製 DMe-211)で測定した。また、接触角が低く、その継時変化も小さい照射条件が良好なプラズマを発生させると考え、適切な条件を見出すため表 1 に示すとおり、ガス流量、ネオン変圧器への入力電圧、出射口-照射基材間距離をそれぞれ 3 水準ずつ変えて照射実験を行った。

2.3 試作したプラズマ発生部を用いた DLC 薄膜形成

試作した発生部の照射口に T 字型のガラス管を接続して、高電圧を印加した Ar に炭素源である炭化水素ガスのメタン(CH₄)及びエチレン(C₂H₄)を導入し、CVD 法によってスライドガラス上に薄膜形成を行った。プラズマ発生部の放電条件は濡れ性評価において最も良好な条件とした。

作製した試料の膜厚は、レーザー顕微鏡(オリンパス製 OLS4100)で測定した。また、顕微レーザーラマン分光装置(日本分光製 NRS-5100)によるレーザーラマン分析を行い、その構造を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 発光色による大気圧プラズマ発生確認

Ar ガスを導入し、昇圧させて高電圧を印加した結果、Ar プラズマと思われる図 2 に示す青紫色のジェット状の光の発生を確認した。Ar プラズマジェットは、300nm~400nm に発光スペクトルがある¹⁰⁾ため、発生させた青紫色の光は Ar プラズマジェットである可能性が高い。

3.2 濡れ性評価による大気圧プラズマ発生確認

図 3 にジェット照射前の PP 表面の液滴を示す。接触角は 105° であり、撥水性を示している。また、PP 表面に種々の条件で青紫色のジェットの照射した結果の一例を図 4 に示す。照射前の接触角 105° がジェット照射直後に 28° と減少し、3 日後も 34° と低い状態を維持できることを確認した。以上の結果より、

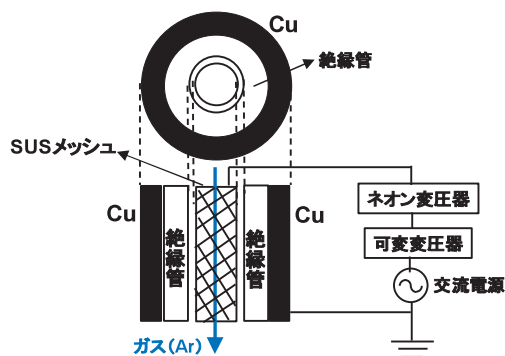


図 1 試作した大気圧プラズマ発生部の概略図

表 1 濡れ性評価における照射実験条件

	水準 1	水準 2	水準 3
ガス流量, L/min	5	10	15
ネオン変圧器への入力電圧, V	70	80	90
出射口-照射基材間距離, mm	1	5	10

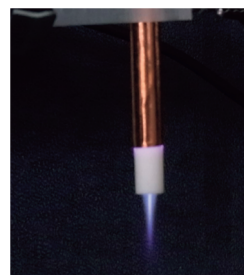


図 2 発生したジェット状の光

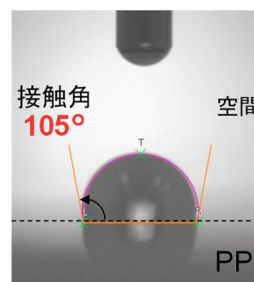


図 3 ジェット照射前の PP 表面の濡れ性

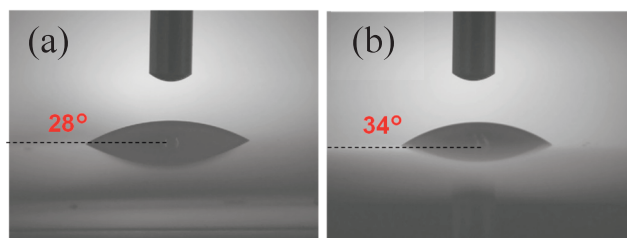


図 4 プラズマ処理直後(a)及び処理 3 日後(b)における PP の濡れ性

試作した発生部は Ar プラズマを発生させることが分かった。また、濡れ性が最も改善されたガス流量 10L/min, ネオン変圧器への入力電圧 90V, プラズマ出射口-照射基材間距離 10mm を成膜の条件とすることとした。

3.3 大気圧プラズマを用いた DLC 薄膜形成

発生させた Ar プラズマに CH₄ や C₂H₄ を導入するための炭化水素ガス導入部を図 5 に示す。前述の成膜条件により発生させた Ar プラズマに CH₄ や C₂H₄ を導入したところ、プラズマが不安定になった。そのため、ネオン変圧器への入力電圧を初期値 90V から 60V まで下げたところ、プラズマを安定させることができた。そこで、薄膜形成における条件は、ネオン変圧器への入力電圧を 60V, Ar ガス流量を 10L/min, CH₄ または C₂H₄ のガス流量をそれぞれ 0.5L/min, プラズマ出射口-スライドガラス基板間距離を 10mm とし、1 時間のプラズマ照射を行った。しかし、目視では薄膜の形成を確認できなかった。その原因が大気中の空気と考え、空気を混合ガスで置換できる構造とするため、炭化水素ガス導入部の先端を容器に繋げ、基板を覆うように半密閉状態にする機構を設けた。その後、改めて薄膜を形成した。

その結果、CH₄ と C₂H₄ の両方で目視による薄膜の形成が確認できた。また、形成された薄膜の厚さは、CH₄ で約 0.08 μm, C₂H₄ で約 2.6 μm であった。CH₄ を用いた場合と C₂H₄ を用いた場合のラマンスペクトルを図 6 にそれぞれ示す。図 6(a) の CH₄ では、ダイヤモンド構造(sp³ 結合)に由来する 1350cm⁻¹ (D バンド), グラファイト構造(sp² 結合)に由来する 1580cm⁻¹(G バンド)及びグラファイト構造の乱れに由来する 1620cm⁻¹(D'バンド)⁸⁾は観測されなかった。また、1400cm⁻¹ から 1580cm⁻¹ 及び 1630cm⁻¹ から 1750cm⁻¹ にそれぞれブロードなピークが確認されたが、ピークの起源は確認できなかった。なお、約 1100cm⁻¹ は基板のスライドガラス由来のピークであ

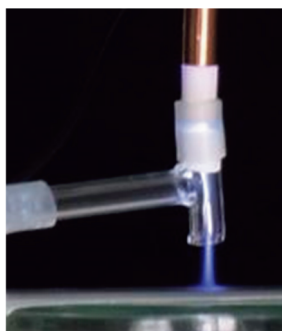


図 5 炭化水素ガス導入部

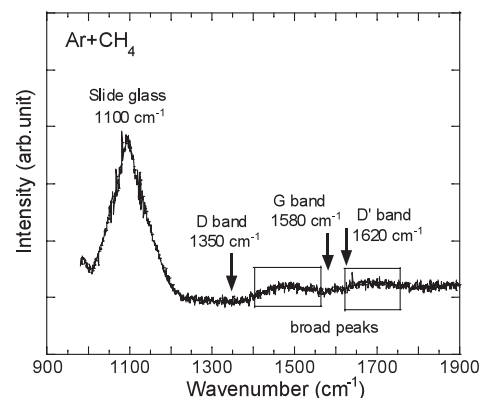
り、表面の膜厚が 0.08 μm と非常に薄いことから大きく検出されたと考えられる。

一方、図 6(b) の C₂H₄ では、G バンド及び D バンドにピークが確認された。G バンドと D バンドの強度比より、グラファイト構造とダイヤモンド構造が共存した非晶質構造が示唆されたことから、DLC 薄膜が形成された可能性が高いと考えられた。

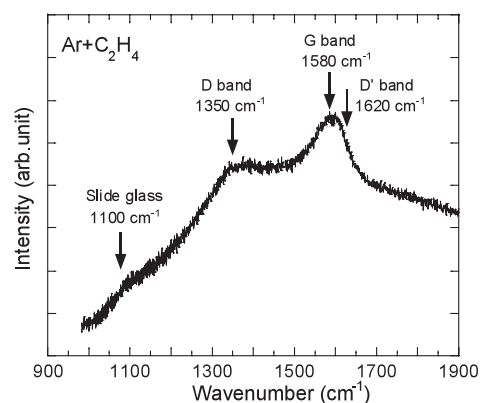
4. おわりに

本研究では、大気圧プラズマを用いた成膜技術について検討することを目的として、リモート式大気圧プラズマ発生装置を試作し、CVD 法により DLC 薄膜の形成を試みた。

まず、Ar の大気圧プラズマの発生とプラズマ照射後における PP 表面の濡れ性(親水性)の向上を確認した。次に、C₂H₄ を導入した Ar 大気圧プラズマを用いて CVD 法で薄膜形成を行い、DLC 薄膜の形成を確認した。以上の結果より、本研究で試作した大気圧プラズマ発生装置を利用することで DLC 薄膜の形成が可能であることを確認した。



(a)CH₄ を用いた場合



(b)C₂H₄ を用いた場合

図 6 薄膜のラマンスペクトル

なお、本研究を実施するにあたって使用した顕微レーザーラマン分光装置及びレーザー顕微鏡は、電源立地地域対策交付金で導入した。

最後に、本研究の遂行にあたり、貴重な助言をいただいた佐賀大学理工学部 三沢達也助教に感謝する。

参考文献

- 1) J. Robertson, Mat. Sci. Eng. R **37**, 129-281 (2002).
- 2) 大竹尚登編, DLC の応用技術, シーエムシー出版(2007).
- 3) S.Kanazawa et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **21**, 838-840 (1988).
- 4) S. Okazaki et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 889-892 (1993).
- 5) 堀勝, 応用物理, **89** (12), 701-706 (2020).
- 6) 北野勝久他, J. Plasma Fusion Res., **84** (1), 19-28 (2008).
- 7) 桑畑修司, 大山龍一郎, 東海大学紀要工学部, Vol.48, No.2, 17-24 (2008).
- 8) 長田実, 垣花真人, 炭素, **228**, 174-184 (2007).