

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1報）

—リモート式プラズマ発生部の構造と成膜への影響—

材料環境部

平井智紀 円城寺隆志

河合信次 江口良寿

佐賀大学理工学部

三沢達也

プラスチック製品の用途を広げるため、表面に低摩擦、耐摩耗及び紫外線遮蔽の特徴を有する機能膜を低コストで形成することを目指し、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）をはじめとする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。本報告では、形成した非晶質炭素膜の評価を容易にするためガラス基板上に膜を形成し、リモート式プラズマ発生部の構造の違いによるプラズマの状態、成膜速度とその分布（以下、成膜速度分布）及び微小押し込み硬さを評価した。その結果、プラズマ発生部の構造は、絶縁耐性やプラズマの状態、成膜速度分布に大きく影響した。特に、シリコン樹脂製外部誘電体は耐絶縁性を高め、安定した成膜に効果が見られた。一方、発生部の違いによる硬さの差は約0.1GPaの範囲内であり、膜質への影響は限定的と考えられた。

1. はじめに

自動車産業などにおける使用部品の軽量化の取り組みとして、材料を金属からプラスチックや軽金属に転換する動きが盛んになっている。一方、プラスチックは表面硬度が低いため、摺動部品においては低摩擦、耐摩耗・耐傷性を向上させる必要がある。また、紫外線に弱いため、外装部品において劣化への対策が必要となっている。そのため、一般的には添加剤等で改良された樹脂を用いるが、部品の成形が難しくなり歩留まりが低下するという問題がある。

これらの課題の解決方法として、樹脂表面に低摩擦、耐摩耗・耐傷性、紫外線遮断などの機能を有する膜を形成することが考えられる。中でも、真空中で作製されているDLCなどの非晶質炭素膜は低摩擦性、耐摩耗性、高硬度、紫外線遮断といった優れた特徴を有し、膜の形成条件により用途に応じてその特徴のバランスを変えることができる。

樹脂部品への機能膜の形成において、一般的な真空中での成膜法は、生産性や装置導入に係るコスト的な障壁がある。大気圧中での成膜法が確立できれば、低コストで装置を導入することが可能となり、生産性の向上や樹脂成形品の機能向上を図ることができると考えられる。また、樹脂は熱に弱いものが多いため、低温での膜形成が求められる。

そこで、我々は大気圧プラズマ成膜法により低コ

スト・常温近付で樹脂成形品の表面に低摩擦、耐摩耗・耐傷性、紫外線遮断といった機能膜を形成することを目的に基盤的技術の開発に取り組んだ。

その結果、DLCをはじめとする非晶質炭素膜の形成について、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（プラズマジェットを対象物に照射）及び直接式成膜法（プラズマ中に対象物を配置）で実現できることを実験により確かめた¹⁾²⁾。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²⁾ことができ、樹脂への膜形成も可能となった。

本報告では、種々のリモート式大気圧プラズマ発生部を作製し、プラズマの発生状態、非晶質炭素膜の成膜速度分布及び硬さの評価を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ発生部の基本構造

本研究で作製したプラズマ発生部の基本構造を図1に示す。3つの基本構造は全て筒状であり、高電圧を印加する内部電極(水色部)に先端を封止したアルミニウム管、接地する外部電極(青色部)に銅テープ又はSUS304製メッシュ、誘電体を兼ねた支持体(黄色部)にガラス製又は石英製の管、内部及び外部電極の間に設ける2つの誘電体(赤色部・ピンク部)

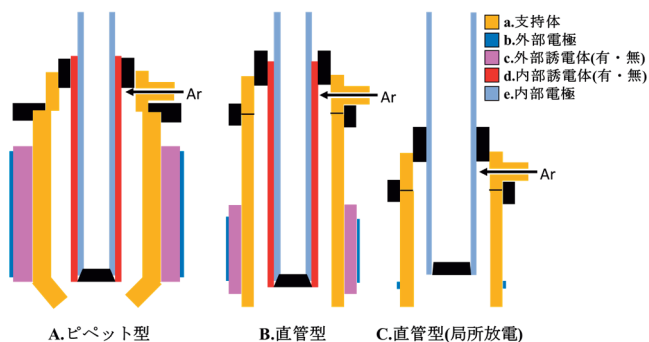


図1 作製したプラズマ発生部の基本構造

にシリコン樹脂を用いた。なお、図1は構造の説明を容易にするために、全てのパーツが存在する状態を示している。今回は各パーツの有無や長さを変えて実験を行った。電源には、可変変圧器に接続することで入力電圧を制御できるネオン変圧器（レシップ製 ALPHANEON M-5）を用い、AC100Vを入力すると9kV、約20kHzが出力される。

発生部 A.ピペット型の構造は前報告²⁾と同系統であり、誘電体を兼ねたガラス製の支持体と内部電極の空間が広く、プラズマの射出口を狭めていることを特徴とする。また、ここでの外部誘電体はシリコン樹脂製で支持体とは別に配置したものを指す。作製した発生部により外部電極の長さの影響や外部誘電体及び内部電極を覆う内部誘電体の有無の影響を実験できるようにした。なお、外部誘電体の長さは外部電極の両端から5mmずつ長くした。内部誘電体を設置することで大気圧プラズマに発生しやすいストリーマー状の放電を抑制し、グロー放電の割合を高めることで膜質の変化や基板へのダメージ低減を図った。

発生部 B.直管型の構造は支持体と内部電極の空間を狭くし、管径を途中で変化させていないこと及び全て内部誘電体で内部電極を覆うことを特徴とする。作製した発生部により外部電極長さに対する支持体長さの変化の影響を実験できるようにした。

発生部 C.直管型（局所放電）の構造は一般的な大気圧プラズマ発生部と比較するため、プラズマの入門書³⁾に記載された基本構造を参考とした。外部電極を極端に短くするとともに内部電極とのオーバーラップを廃し、内部電極先端付近に電界が集中することで局所的に放電させる。また、電界が集中することを考慮して、耐絶縁性及び耐熱性を高めるためガラス製と石英製の支持体を作製した。

2.2 膜の形成条件

前述2.1のプラズマ発生部の射出口側と成膜室を

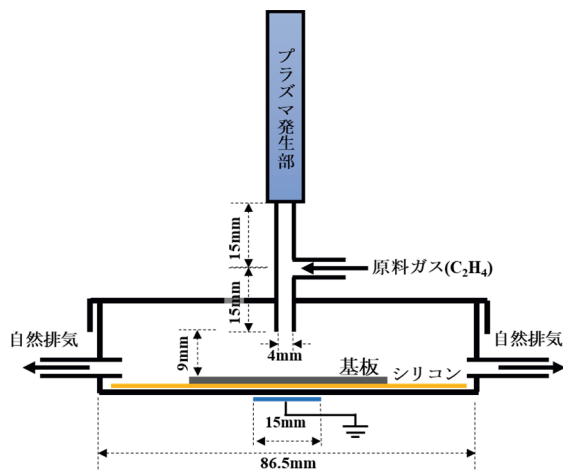


図2 成膜装置の構造

表1 成膜条件

表記	因子	条件
(1)	基板	スライドガラス(厚さ1mm)
(2)	Ar 流量	3L/min
(3)	C ₂ H ₄ 流量	0.226L/min (総流量の7%)
(4)	ガス合流部-射出口距離	15mm
(5)	射出口-基板距離	9mm
(6)	印加電圧	9.0kV (C-2のみ) 9.9kV (その他)
(7)	アース電極	φ15mm(Cuテープ)
(8)	成膜時間	47min(C-2のみ) 60min(その他)

ガラス製T字管(全長30mm、内径4mm)で接続し、成膜装置を作製した。使用した成膜装置の構造を図2に示し、実験時の成膜条件を表1に示す。成膜の対象は樹脂であるが、条件(1)の基板は各評価を容易にするためスライドガラスを用いた。また、成膜後の膜厚測定のため、成膜されない領域が得られるように、細い短冊状のカプトンテープを貼り付けた。放電ガスにはアルゴン(Ar)、原料ガスにはエチレン(C₂H₄)を用いた。ここで、9.9kVの印加電圧を基本としているが、絶縁が維持できなかった一部の条件では電圧を下げて成膜した。なお、条件(8)の成膜時間は60minを基本とし、途中で絶縁破壊が生じた実験では47minと短くなっている。

2.3 成膜速度分布

膜を形成した基板に対して、カプトンテープを剥がした後生じる段差を膜厚としてレーザー顕微鏡で測定し、成膜時間との関係から成膜速度を算出した。なお、成膜速度分布は、比較を容易にするため最大の成膜速度となった測定位置付近が中央になるよう補正した。

表2 プラズマ発生部の構造と成膜開始直後のプラズマ状態

(○は電圧9.9kVを印加した際にプラズマジェットが射出口から9mm離れた基板まで到達したことを示す)

発生部 No.	a.支持体形状	a.支持体材質	a.支持体長さ,mm	b.外部電極長さ,mm	c.外部誘電体シリコン樹脂製	d.内部誘電体シリコン樹脂製	プラズマ状態
A-0	ピペット型	ガラス	154	50	有り	無し	○
A-1	ピペット型	ガラス	154	100	有り	有り	△ 基板まで到達せず
A-2	ピペット型	ガラス	154	100	有り	無し	○
A-3	ピペット型	ガラス	154	100	有り	先端のみ	○
B-1	直管型	ガラス	170	50	有り	有り	○
B-2	直管型	ガラス	90	50	有り	有り	△ 基板まで到達せず
C-1	直管型	ガラス	90	5	無し	無し	× 8kVで絶縁破壊
C-2	直管型	石英	90	5	無し	無し	○

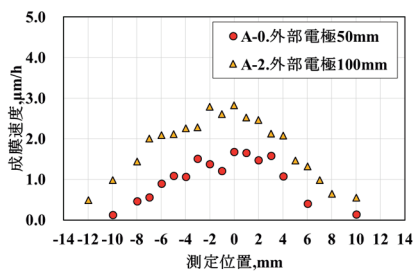


図3 外部電極の長さに対する成膜速度分布

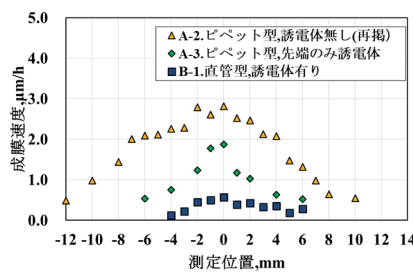


図4 内部電極の誘電体配置に対する成膜速度分布

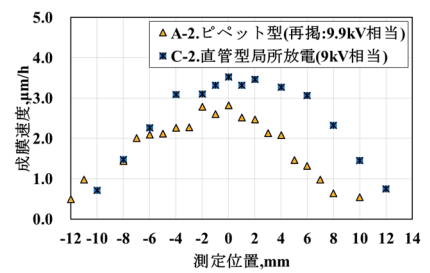


図5 放電範囲に対する成膜速度分布

2.4 微小押し込み硬さ試験

膜の硬さは、前報告²⁾において最小5gfの低荷重の試験が可能なマイクロビッカース硬さ試験機を用いて評価していたが、成膜条件によっては膜厚が1μm以下のサンプルもあることから、膜厚に応じた評価が必要となった。そこで、超微小押し込み硬さ試験機(株式会社エリオニクス製, ENT-NEXUS)を用いて微小押し込み硬さ H_{IT} 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、膜厚に対して押し込み深さが深い場合には基板の影響を受けるため、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 プラズマの状態

作製したプラズマ発生部の構造と成膜開始直後のプラズマ状態を表2に示す。多くのプラズマ発生部において、電圧9.9kVまで印加が可能であり、白色のArプラズマが発生した。そこに、成膜室の手前から導入したC₂H₄を電離することで水色のプラズマを発生させることができた。

発生部C-1では約8kVで絶縁破壊(ガラス製支持

体に貫通穴)が発生した。他にも絶縁破壊は、プラズマ発生部とガス合流部の継手での短絡も含め、C直管型(局所放電)の発生部で頻発した。このように、プラズマが発生する領域が狭く集中する発生部では、プラズマ強度が高いため、絶縁破壊が発生しやすいと考えられる。加えて発生部Cの構造は共にシリコン樹脂製外部誘電体を設けていないことも共通している。

外部と内部の両電極をシリコン樹脂製の誘電体で被覆した発生部A-1及びB-2の構造では、射出口から9mm離れた基板までプラズマジェットが到達しなかった。一方、外部電極の長さ和支持体の長さが近い発生部B-1の構造では、9mm離れた基板まで到達した。

これは、内部電極への誘電体の被覆によってプラズマ強度は弱まるものの、外部電極の長さに対して支持体を長くすることで、プラズマが基板まで到達すると思われる。

3.2 成膜速度と分布

前述3.1においてプラズマジェットが基板まで到達した5つのプラズマ発生部(A-0,A-2,A-3,B-1,C-2)を用いて膜を形成した。なお、発生部C-2は成膜開始直後に絶縁破壊を起こしたため、印加電圧を9kV

に下げても成膜を行った。しかし、それでも開始47分後に絶縁破壊が生じたため、成膜を中止してそのまま評価を行った。

外部電極の長さに対する成膜速度分布を図3に示す。いずれも、射出口内径の4mmに対して、それより広範囲に成膜が可能であることを示している。最大成膜速度は、外部電極が50mmの発生部A-0では1.7 μ m/hであったのに対し、100mmの発生部A-2では2.8 μ m/hと速かった。

また、内部電極の誘電体配置に対する成膜速度分布を図4に示す。内部電極に誘電体を配置しなかった発生部A-2に対して、先端のみに誘電体を配置した発生部A-3は中心から離れると成膜速度が遅くなるなど成膜速度分布に変化が見られた。また、全体に誘電体を配置した発生部B-1は全体的に成膜速度が遅くなった。

さらに、放電範囲に対する成膜速度分布を図5に示す。内部と外部の電極のオーバーラップが長い発生部A-2に対し、狭く局所的な放電となる発生部C-2の方が低い電圧にも関わらず全体的に成膜速度が速くなっている。なお、C-2は最大成膜速度が3.5 μ m/hであり、本報告では最も速い。

以上のことから、成膜速度はプラズマ発生部の構造に大きく依存していることが分かった。

3.3 微小押し込み硬さ

前述3.2で作製した膜の微小押し込み硬さ H_{IT} を評価した結果を図6に示す。なお、汎用樹脂の中では機械的特性が優れたポリカーボネート(PC)の硬さを比較するために示す。PCの0.22GPaに対し、膜の硬さは0.3~0.42と硬かった。成膜した膜を比較すると、最大成膜速度が速い発生部C-2(直管型、外部誘電体無し、外部電極長5mm、内部誘電体無し)及びA-2(ピペット型、外部誘電体有り、外部電極長100mm、内部誘電体無し)は、どちらも約0.3GPaと硬さが低い。一方、発生部A-0(ピペット型、外部誘電体有り、外部電極長50mm、内部誘電体無し)とB-1(直管型、外部誘電体有り、外部電極長50mm、内部誘電体有り)はともに0.42GPaと硬かった。硬さの変化は大きくないが、その向上に共通するのは外部誘電体があり、かつ外部電極長50mmであることから、外部の誘電体を含む電極周辺の構造が重要であることを示している。

3.4 総合評価

耐絶縁性を含むプラズマの状態、成膜速度分布及び硬さのバランスを総合的に考えると、今回の成膜実験においてプラズマ発生部A-0が最も大気圧成膜

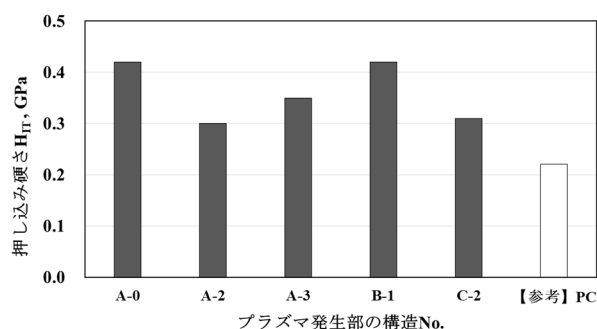


図6 プラズマ発生部の構造に対する押し込み硬さ

に適していると考えられる。その特徴は、(1)発生部の形状がピペット型、(2)支持体が外部電極に対して長い、(3)内部誘電体が無い、(4)外部誘電体がシリコン樹脂製、(5)外部電極長が50mmの構造である。

今回の実験において種々の構造の発生部を作製したが、硬さは0.3~0.4GPa程度であり、発生部の構造が膜質に与える影響は限定的であると認められた。一方、シリコン製外部誘電体は耐絶縁性を高め、安定した成膜に効果が見られた。また、前報告²⁾からも成膜中の発熱が低いため、この発生部は樹脂への成膜に適していると考えられる。

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、大気圧プラズマ成膜法を用いた非晶質炭素膜の形成を試みた。種々のリモート式大気圧プラズマ発生部を作製しプラズマの状態を観察するとともに、ガラス基板上に形成した非晶質炭素膜の成膜速度分布及び硬さを評価した結果、次のことが分かった。

(1)プラズマ発生部の構造は耐絶縁性、プラズマ状態及び成膜速度分布に大きく影響する。(2)シリコン製外部誘電体は耐絶縁性及び発熱抑制から安定した成膜に効果があると考えられる。(3)発生部の違いによる微小押し込み硬さの差は約0.1GPaの範囲内であり、膜質への影響は限定的と考えられる。

今後は、選定したプラズマ発生部を用いて、成膜室内の基板にプラズマジェットを照射する構造(原料ガスの合流部や射出口と基板の距離等)に着目し、成膜速度や膜質(押し込み硬さ等)への影響を把握する予定である。

本研究を実施するにあたって使用したレーザー顕微鏡は、電源立地地域対策交付金で導入した。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の南守専門研究員に感謝の意を表す。

参考文献

1) 河合信次, 平井智紀, 円城寺隆志, 令和2度佐

賀県工業技術センター研究報告書, No.29,65-68(2021)

- 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度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.30,5-10(2022)
- 3) 赤松浩, スッキリ!がってん! プラズマの本, (株)電気書院, 89-92(2017)