

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2報）

—リモート式プラズマ成膜機構が非晶質炭素膜に及ぼす影響—

材料環境部

円城寺隆志 平井智紀

河合信次 江口良寿

佐賀大学理工学部

三沢達也

大気圧プラズマ成膜法を利用したダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜の成膜条件について、リモート式プラズマ成膜機構が膜成形に及ぼす影響を検討した。ネオントランス電源を用いた成膜装置を製作し、放電ガスとしてアルゴン（Ar）、炭素源としてエチレン（C₂H₄）を用いた炭素膜の成膜実験を行った。プラズマ成膜機構において、射出口と基板間の距離、ガス合流部と射出口間の距離を変化させて成膜を行い、作製した炭素膜の膜厚、算術平均面粗さ、微小押し込み硬さ及びラマンスペクトルを測定した。プラズマ成膜機構の射出口と基板距離が近い場合、炭素膜中央部に凹みが形成され、プラズマ中心部において成膜不可能領域の存在が判明した。射出口と基板間の距離を9mmとし、60分間の成膜実験により、最大膜厚3.62μm、算術平均面粗さ0.018μm、微小押し込み硬さH_{IT}0.31GPaの薄膜が得られた。ラマン分光分析より、得られた炭素膜はDLCに似た化学構造の非晶質炭素膜であることを確認した。

1. はじめに

低摩擦係数、耐摩耗性、高硬度、耐食性、生体親和性、化学的安定性、ガスバリア性に優れたダイヤモンドライクカーボン（DLC；Diamond-Like Carbon）膜は、自動車用部品、機械・金属部品の保護膜、医療機器の生体適合化膜として需要が高まってきている¹⁾。そのようなDLC膜はダイヤモンドのsp³結合とグラファイトのsp²結合の両方が混在する不規則な骨格構造としたアモルファス炭素系膜であり²⁾、多数の種類があることが知られている³⁾。

DLC膜の製造方法としてプラズマCVD法やイオン化蒸着によるa-C:H膜と陰極真空アーク法によるta-C膜が生産に使用されている。特殊な方法としてアンバランスド・マグネトロン・スパッタリング法⁴⁾によるa-C:H膜やプラズマイオン注入法⁵⁾が用いられており、これらは真空下で成膜する手法である。

一方、真空装置や排気時間が不要であり、設備コストが低い大気圧プラズマ成膜法は新たなプラズマ源として開発され基礎研究が進められている⁶⁾。この大気圧プラズマ成膜法に用いられるプラズマは、従来の表面改質用途に用いられる真空プラズマ成膜法よりも高い安定性が必要とされている。

令和2年度より佐賀県工業技術センターでは、大気圧プラズマ法を使用したDLC膜の製造を試みている。真空下におけるDLCの成膜は硬質膜が得られていることが知られているが、より低コストで製造できる大気圧プラズマ成膜によるDLC成膜法を模索してきた。これまでの研究で、プラズマ発生用電源としてネオン変圧器と可変変圧器を組み合わせることで成膜が可能であることを見出した。また、令和3年度の報告⁷⁾ではリモート式プラズマ発生部を製作し、プラズマ発生部においてプラズマ化したアルゴン（Ar）ガスに炭素源としてエチレン（C₂H₄）ガスを混合させたジェット状のプラズマを被処理物に照射することにより、非晶質炭素膜の生成を確認した。なお、前報⁸⁾においては様々な構造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、非晶質炭素膜の成膜速度分布及び硬さを評価した。

本報では、それらの構造の中で最も大気圧成膜に適していると考えられたリモート式プラズマ発生部を使用し、「射出口と基板間の距離」及び「ガス合流部と射出口間の距離」が成膜に及ぼす影響を検討し、大気圧プラズマを用いて成膜された炭素膜の物性について報告する。

2. 実験方法

2.1 リモート式大気圧プラズマ成膜装置

実験に使用したリモート式プラズマ成膜装置の構造を図1に示す(プラズマ成膜装置の詳細な構造は令和3年度の報告⁷⁾を参照)。放電ガスとしてArガスを使用し、プラズマ発生用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た。可変変圧器で電圧110Vをネオン変圧器に入力することで、約10kVの高電圧を印加した。

また、リモート式プラズマ成膜機構におけるガス合流部の拡大図を図2に示す。プラズマ発生部のガラス管出口にArプラズマと炭素源であるC₂H₄を混合させるガス合流部(T字管)を接続し、下流の成膜室内に導く構造とした。本報では図2における「ガス合流部と射出口間の距離」及び「射出口と基板間の距離」を変化させて成膜を行った。

2.2 大気圧プラズマを用いた成膜実験及び評価

図1のリモート式大気圧プラズマ成膜装置を使用し、炭素の原料ガスに純度99.9%のC₂H₄を用いて成

膜を行った。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、成膜後に膜厚測定を行うために成膜されない領域が得られるように、カプトンテープで一部を覆った。成膜では、Arガス流量は3L/min、総ガス流量に対するC₂H₄濃度は7%、基板下部のアース電極直径はφ15mm、ネオン変圧器への入力電圧は110Vと設定した。また、射出口と基板間の距離及びガス合流部と射出口間の距離を変化させて60分間の成膜を行った。

スライドガラスに成膜された薄膜の膜厚は、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)で測定し算出した。また、面粗さは258μm×257μmの範囲で測定し、算術平均面粗さSaとして評価した。

成膜された薄膜の微小押し込み硬さH_{IT}は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)を用いて試験荷重1mNで測定を行った。微小押し込み硬さH_{IT}は、押し込み実験時の塑性変形のしにくさを表す指標であり、最大荷重P_{max}と接触投影面積A_pを用いて次の式(1)で表される⁹⁾。

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p(hc)} \dots (1)$$

ここで使用した圧子から、 $A_p(hc) = 23.88hc^2$ とする。データ解析はISO14577-1 2002-10-01 Part1に準拠して算出した。

また、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)の波長532nmレーザーを用い、化学的構造解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 リモート式プラズマ成膜機構の検証

(1) 射出口と基板間の距離の影響

プラズマ成膜機構の構造が成膜に及ぼす影響を検証するため、ガス合流部と射出口間の距離を15mmに固定し、射出口と基板間の距離を4mm, 6mm, 9mmと変えて、それぞれ60分間の成膜を行った。成膜後に測定した膜厚と成膜時間の関係から成膜速度を算出した結果を図3に示す。射出口と基板間の距離が4mm及び6mmの場合、最大膜厚はそれぞれ2.92μm及び4.52μmであったが、照射中心部には成膜ができていない凹み部があり、成膜の形状は同心円放射状であった。射出口と基板間の距離が9mmの場合、照射中心部に凹みが無く、最大膜厚1.68μmの成膜

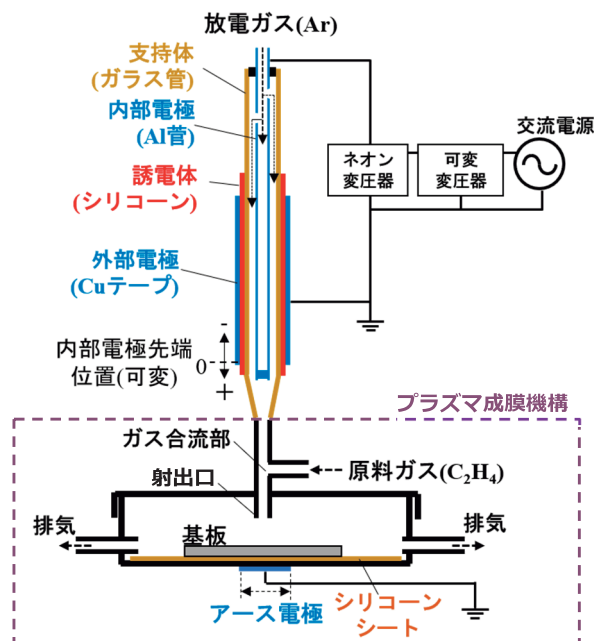


図1 リモート式プラズマ成膜装置の構造

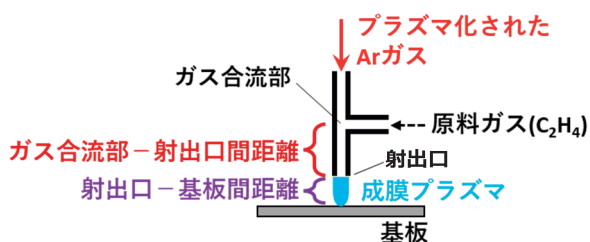


図2 リモート式プラズマ成膜機構のガス合流部

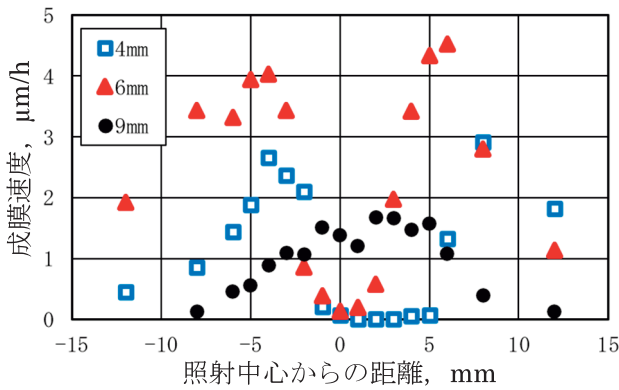


図3 射出口－基板間距離の影響

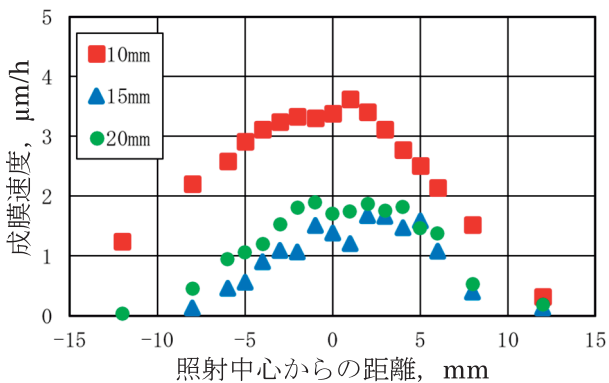


図4 ガス合流部－射出口間距離の影響

が可能であった。これらより、射出口と基板間の距離が小さい（成膜される基板が射出口から近い）と、プラズマ中心部には成膜不可能な領域が存在することが確認できた。これは射出口から発せられるプラズマの中心部において、Ar プラズマ中の高エネルギー電子からのエネルギー移行による C_2H_4 の解離が考えられる。

(2) ガス合流部と射出口間の距離の影響

リモート式プラズマ成膜機構の射出口と基板間の距離を成膜不可能な領域が存在しない9mmに固定し、ガス合流部と射出口間の距離を10mm、15mm、20mmと変化させて60分間の成膜を行い、成膜後の成膜速度を算出した結果を図4に示す。ガス合流部と射出口間の距離が15mm及び20mmの場合、最大成膜厚さが2μm以下であった。一方、ガス合流部と射出口間の距離が10mmの場合、最大成膜厚さが3.62μmに増加した。このガス合流部と射出口間の距離は、発生したArプラズマが成膜炭素源である C_2H_4 を電離させて射出口から噴射されるまでの領域となる。よって、今回製作したリモート式プラズマ成膜機構を使用した場合、Arプラズマと C_2H_4 の合流に要するガス合流部と射出口間の距離は10mmが適切であるこ

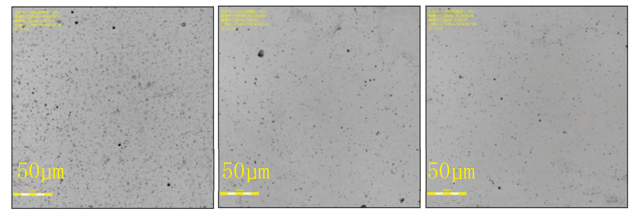


図5 形成した膜のレーザー顕微鏡像

とが明確になった。

3.2 リモート式成膜の面粗さ

3.1(2)に示した条件で成膜した膜のレーザー顕微鏡像を図5に示す。ガス合流部と射出口間の距離が15mm及び20mmの場合、それぞれ算術平均面粗さは0.010μm及び0.008μmであった。一方、最も成膜速度が速いガス合流部と射出口間の距離が10mmの場合、レーザー顕微鏡で数μm程度の微粒子が認められ、算術平均面粗さが0.018μmと粗くなった。ここで、形成された成膜厚さの増加に伴って算術平均面粗さが粗くなる傾向があり、このことは大気圧プラズマを用いた成膜法において、平滑な成膜条件を見出すことは、今後重要な課題と考えられる。

3.3 リモート式成膜の硬さ

超微小押し込み硬さ試験機は、圧子を微小荷重で試料に押し込み、その際の押し込み深さを変位計で連続的に測定することにより、試料表面の力学的特性を評価する装置である。3.1(2)で示した条件で成膜した膜を最大試験荷重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6に示す。ガス合流部と射出口間の距離が10mmの場合、式(1)より算出した微小押し込み硬さ H_{IT} は0.31GPaとなる。ガス合流部と射出口間の距離が15mm及び20mmの場合、微小押し込み硬さ H_{IT} はそれぞれ0.42GPa及び0.43GPaであった。この硬さはビスフェノールAとホスゲン（塩化カルボニル）を主原料としたポリエステル樹脂であるポリカーボネートの微小押し込み硬さ $H_{IT}=0.22GPa^8)$ を上回る硬さであったが、工業用途のDLC硬さといわれる10GPa¹⁰⁾には至っていない。このことから、さらに硬い膜が得られる成膜条件を見出す必要がある。

3.4 リモート式成膜のラマン分光分析

最大成膜速度が得られたガス合流部と射出口間の距離を10mmとして成膜した薄膜のラマンスペクトルを図7に示す。1350 cm^{-1} 付近のピークはグラファイト環状構造の乱れに起因するDバンドであり、1580 cm^{-1} 付近のピークはグラファイトの結晶構造に

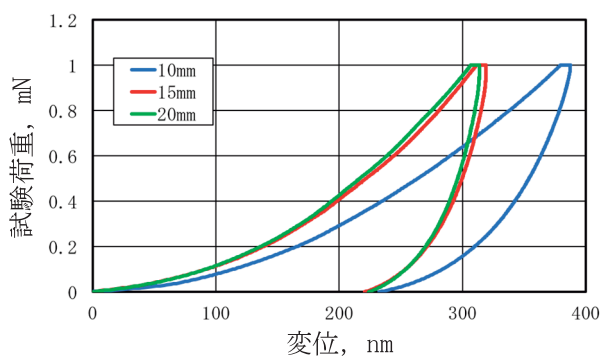


図6 形成した膜の微小押し込み硬さ試験

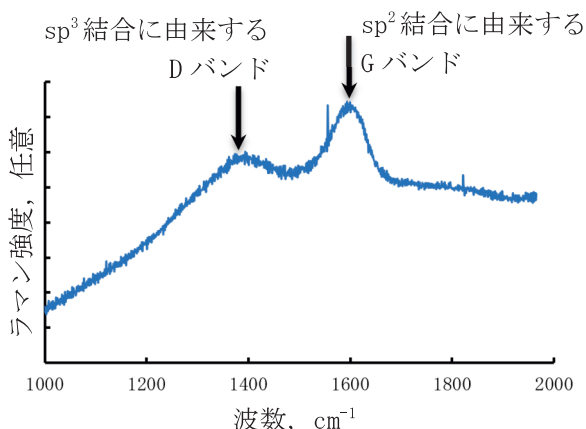


図7 形成した膜のラマンスペクトル

由来する G バンドである。DLC 膜は 1350cm^{-1} 付近と 1580cm^{-1} 付近の 2 つのピークが重なったブロードなスペクトルとなることが知られており¹¹⁾、本研究で得られた薄膜も同様の波数でブロードなピークが確認できるため、得られた炭素膜は DLC 膜に類似の化学構造を有する非晶質炭素膜と考えられる。

4. おわりに

本研究では、安価なネオントランス電源を使用した成膜装置を製作し、放電ガスとして Ar、炭素源として C_2H_4 を使用した炭素膜を成膜した。リモート式プラズマ成膜機構の射出口と基板間の距離、ガス合流部と射出口間の距離をそれぞれ変化させて成膜を行い、成形した炭素膜の膜厚、算術平均面粗さ、微小押し込み硬さ及びラマンスペクトルを測定した。プラズマ成膜機構の射出口と基板が近い場合、形成された膜は中央部が凹んだ同心円の放射状であり、プラズマ中心部には成膜不可能領域の存在が判明した。射出口と基板間の距離を 9mm とした、60 分間の成膜実験では、最大膜厚 $3.62\mu\text{m}$ 、算術平均面粗さ $0.018\mu\text{m}$ 、微小押し込み硬さ $H_{IT}0.31\text{GPa}$ の薄膜が

得られた。成膜した薄膜のラマン分光分析の結果から、DLC に似た化学構造の非晶質炭素膜であると認められた。

今後は原料の炭化水素ガスやプラズマを発生させるための電源の種類を変えることで、成膜した膜の機械的特性の向上と実際の樹脂への成膜に取り組む。また、本研究で汎用樹脂より高い硬度が得られたことから、今後は低摩擦や紫外線遮蔽などの特性を評価し、それらを活かした樹脂成形品の利用方法の検討も予定している。

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されたものを使用した。

最後に、超微小押し込み硬さ試験機は公益財団法人 JKA の補助を受けて福岡工業技術センター機械電子研究所に導入された機器を使用した。測定に際してご指導いただいた、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深い謝意を表す。

参考文献

- 1) 中谷達行, J. Plasma Fusion Res., Vol.92, No.6, 450-453 (2016)
- 2) A.C.Ferrari et al., Phys.Rev.B61, 14095 (2000)
- 3) 池上勝, 高機能化のための DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社 (2007)
- 4) 赤理孝一郎, New Diamond 26, 69 (2010)
- 5) 滝澤一樹他, 三井造船技法 214, 13 (2015)
- 6) M.Noborisaka et al., Thin Solid Films 527, 114 (2013)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 田中幸美, 計測と制御, 58 (4), 298-305 (2019)
- 10) 大竹尚登, 齋藤隆雄, 近藤好正, 表面技術, Vol.60, No.6, 376-379 (2009)
- 11) 長田実, 垣花真人, 炭素, 228, 174-184 (2007)