

博士論文

大気圧低温プラズマジェットにより成膜した
アモルファスカーボン膜の特性評価

**Characterization of Amorphous Carbon Films
Deposited by Cold Atmospheric Pressure Plasma Jet.**

2013 年 3 月

溝手 範人

群馬大学大学院 工学研究科
先端生産システム工学領域

目次

第1章 序論

1.1	アモルファスカーボン	1
1.1.1	アモルファスカーボンとは	1
1.1.2	アモルファスカーボン研究の歴史	2
1.1.3	アモルファスカーボンの応用	4
1.1.4	アモルファスカーボン成膜法	9
1.1.5	アモルファスカーボン成膜技術の課題	12
1.1.5.1	基材選択性の課題	12
1.1.5.2	成膜プロセスの経済性に関する課題	13
1.2	大気圧低温プラズマ	14
1.2.1	大気圧低温プラズマとは	14
1.2.2	大気圧低温プラズマ技術によるアモルファスカーボン成膜	19
1.3	本研究の目的	21
	参考文献	23

第2章 大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜の 基本的手法の確立（成膜雰囲気の影響について）

2.1	緒言	27
2.2	実験	28
2.2.1	基材	28
2.2.2	コーティング膜の作製	28
2.2.3	コーティング膜の分析	30
2.2.4	コーティング膜のトライボロジー特性評価	33
2.3	結果および考察	34
2.3.1	コーティング膜の表面状態と成膜速度	34
2.3.2	コーティング膜の組成	38
2.3.3	コーティング膜のトライボロジー特性	45
2.4	結論	48
	参考文献	49

第3章 成膜条件がアモルファスカーボン膜組成に与える影響

3.1	緒言	51
3.2	成膜部への酸素混入の影響	51
3.2.1	実験	51
3.2.1.1	基材	51
3.2.1.2	コーティング膜の作製	51
3.2.1.3	コーティング膜の分析	52
3.2.1.4	成膜挙動の確認	52
3.2.2	結果および考察	54

3.2.2.1	コーティング膜の表面状態と成膜速度	54
3.2.2.2	コーティング膜の組成	58
3.2.2.3	成膜挙動	63
3.2.3	結論	68
3.3	ワーキングガスへの窒素添加の影響	69
3.3.1	実験	69
3.3.1.1	基材	69
3.3.1.2	コーティング膜の作製	69
3.3.1.3	コーティング膜の分析	71
3.3.1.4	成膜挙動の確認	71
3.3.2	結果および考察	71
3.3.2.1	コーティング膜の表面状態と成膜速度	71
3.3.2.2	コーティング膜の組成	75
3.3.2.3	成膜挙動	82
3.3.3	結論	89
3.4	前駆体種類の影響	90
3.4.1	実験	90
3.4.1.1	基材	90
3.4.1.2	コーティング膜の作製	90
3.4.1.3	コーティング膜の分析	92
3.4.1.4	成膜挙動の確認	92
3.4.2	結果および考察	92
3.4.2.1	コーティング膜の表面状態と成膜速度	92
3.4.2.2	コーティング膜の組成	96
3.4.2.3	成膜挙動	101
3.4.3	結論	104
3.5	前駆体供給量の影響	105
3.5.1	実験	105
3.5.1.1	基材	105
3.5.1.2	コーティング膜の作製	105
3.5.1.3	コーティング膜の分析	106
3.5.1.4	成膜挙動の確認	106
3.5.2	結果および考察	106
3.5.2.1	コーティング膜の表面状態と成膜速度	106
3.5.2.2	コーティング膜の組成	110
3.5.2.3	成膜挙動	117
3.5.3	結論	121
3.6	結論	122
	参考文献	123

第4章 大気圧低温プラズマでゴム上に成膜した アモルファスカーボン膜のトライボロジー特性	
4.1 緒言.....	125
4.2 トライボロジー特性に対する成膜部混入酸素の影響.....	125
4.2.1 実験.....	126
4.2.1.1 基材.....	126
4.2.1.2 コーティング膜の作製.....	126
4.2.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価.....	126
4.2.2 結果および考察.....	127
4.2.3 結論.....	130
4.3 トライボロジー特性に対する窒素添加の影響.....	131
4.3.1 実験.....	131
4.3.1.1 基材.....	131
4.3.1.2 コーティング膜の作製.....	131
4.3.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価.....	131
4.3.2 結果および考察.....	133
4.3.3 結論.....	145
4.4 トライボロジー特性に対する前駆体種類および供給量の影響.....	146
4.4.1 実験.....	146
4.4.1.1 基材.....	146
4.4.1.2 コーティング膜の作製.....	146
4.4.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価.....	146
4.4.2 結果および考察.....	146
4.4.2.1 前駆体種類の影響.....	146
4.4.2.2 前駆体供給量の影響.....	150
4.4.3 結論.....	153
4.5 結論.....	154
参考文献.....	155
第5章 総括.....	156
公表リスト.....	157
謝辞.....	160

第1章 序論

1.1 アモルファスカーボン

1.1.1 アモルファスカーボンとは

炭素は結晶構造やアモルファス構造をとることができ、多くの同素体を持つ元素である。同素体のなかでも最も古くから広く知られているのはダイヤモンドとグラファイトである。グラファイトは常温常圧で熱力学的に安定な結晶である。ダイヤモンドは高圧下で形成され、常圧では準安定な構造であるが、加熱によりグラファイトに戻ることが知られている。炭素原子はFig. 1-1-1に示す3つの異なるsp混成軌道 (sp^1 、 sp^2 、 sp^3)をとることができるが、これらのうちダイヤモンドは sp^3 混成軌道から成り、グラファイトは sp^2 混成軌道が成る。アモルファスカーボンはその名の通り、ダイヤモンドやグラファイトのような定まった結晶構造を持たない炭素同素体の一種である。アモルファスカーボンの構造はFig. 1-1-2に示すように、ダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合炭素で構成される領域とグラファイト構造に対応する sp^2 結合炭素で構成される領域が混在しており、さらに水素も含んでいるため、全体としては特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっていると考えられている。このような構造上の特徴から、アモルファスカーボンはダイヤモンド構造に起因した高硬度、高弾性率、電気絶縁性、高屈折率、化学安定性など優れた特性を示し[1-9]、そのためDiamond-Like-Carbon (DLC) とも呼ばれている。これ以降の本文では基本的に“DLC”という言葉は使わず、より広義の“アモルファスカーボン”という言葉を使用する。

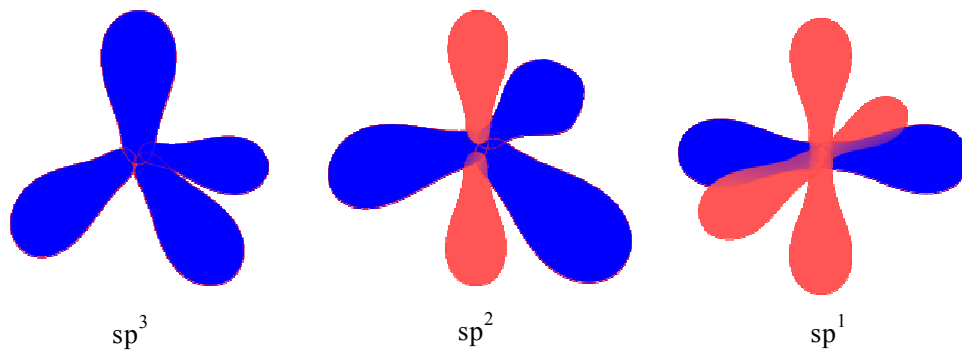


Fig. 1-1-1 The sp^3 , sp^2 , sp^1 Hybridised bonding.

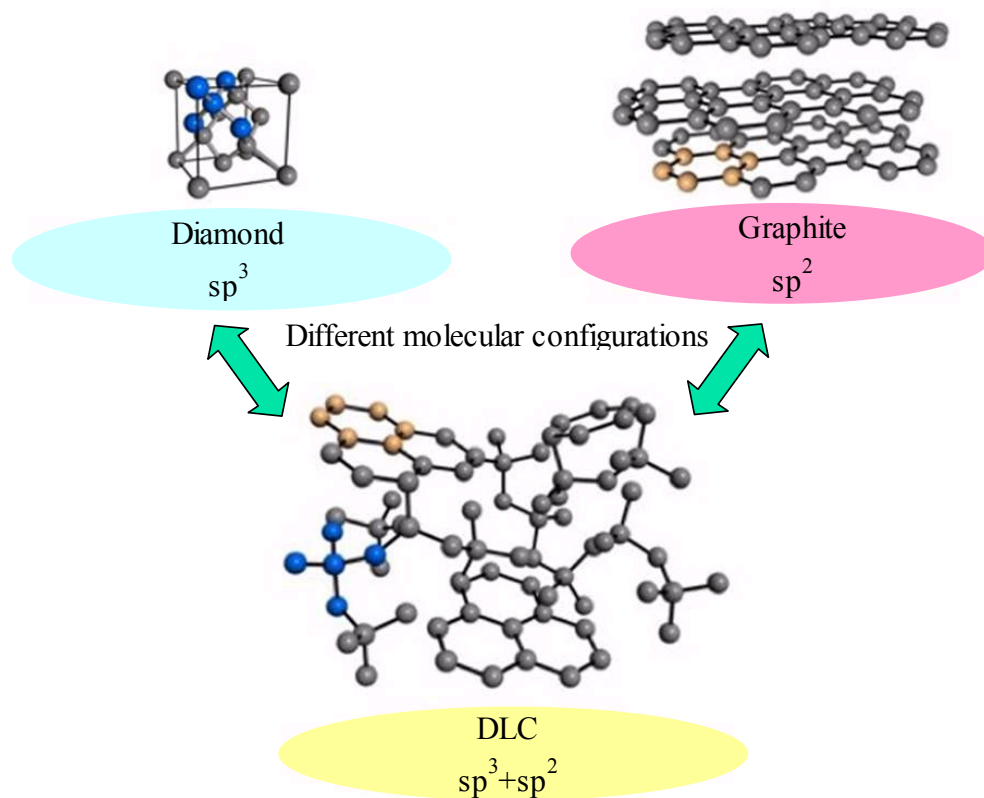


Fig. 1-1-2 Structure of carbon allotropes.

1.1.2 アモルファスカーボン研究の歴史

最初にアモルファスカーボン膜が生成されたのは、1971年に報告されたEisenbergとChabotらのイオンビーム成膜法の研究[10]とされている。この研究で得られたコーティング膜は高硬度で耐スクラッチ性があり、また高い絶縁性、高屈折率、透明性、耐薬品性を示すと報告されている。1970年代半ばには、Hollandらやそのほかの研究者がRFグローブプラズマによりアモルファスカーボンを成膜し[11-13]、得られたコーティング膜が優れた特性を持つことからダイヤモンド膜が生成したと考えた。しかしながら、1970年代後半にWeissmantelらによってそれらのコーティング膜がアモルファス構造であることが確かめられた[13]。1980年代に入って、アモルファスカーボン膜に関する新たな報告がいくつかあった。1981年にKingによってアモルファスカーボンを成膜したハードディスクが他のコーティング膜を施したものよりも優れていることが実証され[14]、その後1985年にIBMのArnoldussenとRossiらによって磁気記録メディアコーティング膜としてのアモルファスカーボン膜の有用性が詳細に議論された[15]。1986年には、Robertsonによってアモルフ

アスカーボンの詳細な特性についてまとめられた総説[16]が公表された。1990年代初めには多くの研究者がアモルファスカーボンに興味をひかれ、科学的アプローチと工業的アプローチの両面から多くの研究がなされた。その結果、Fig. 1-1-3 と Fig. 1-1-4 に示すように研究論文と特許出願が急増した。これらのデータから、アモルファスカーボンの研究が始まった当初から最近まで、そのトライボロジー特性に多くの研究者が魅了され多くの研究が行われてきたことが伺える。この頃には、Gillら[18]、三好ら[19]、Ronkainenら[20]、Erdemirら[21]、Donnetら[22]によってその後のアモルファスカーボンのトライボロジーに関する研究の基礎となる重要な研究成果も報告された。また1990年代には、アモルファスカーボンへの水素やヘテロ原子（F、N、Siなど）の導入がトライボロジー特性に与える影響についても盛んに研究された[23-34]。2000年頃にはさらに詳細な研究が進められ、より詳細に記載された総論が多く出された[35-40]。とりわけ、Robertsonによる総説はアモルファスカーボンの構造から特性まで網羅した非常に優れた内容の総説であり、RobertsonとFerrariによって提案されたアモルファスカーボンの三元状態図は今日でも多くの研究者や技術者によって引用されている。2000年を過ぎても変わらずアモルファスカーボンに関わる研究は多いが、これまでの基礎研究や実用化開発を経て、最近ではアモルファスカーボンの実用化も盛んに行われている状況である。

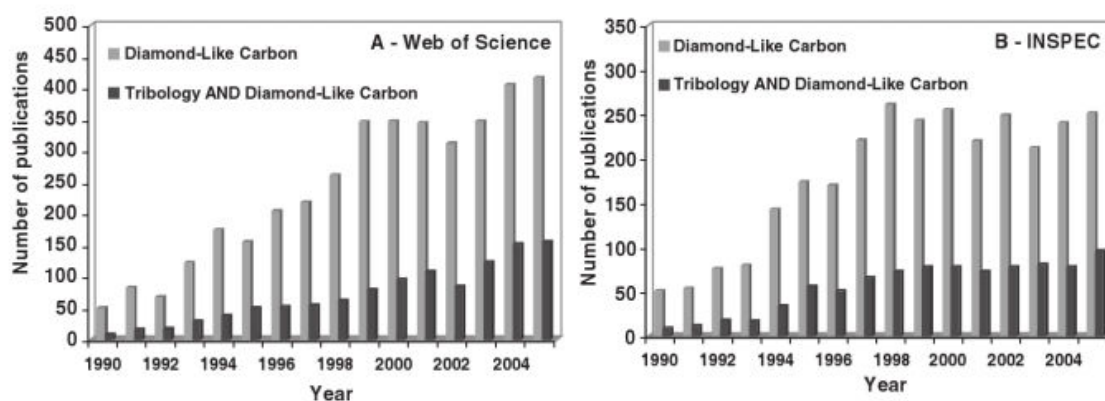


Fig. 1-1-3 Number of publications per year on DLC coatings (gray bar) and on tribology of DLC coatings (black bar), deduced from (a) the Web of Science and (b) the INSPEC data bases.[17]

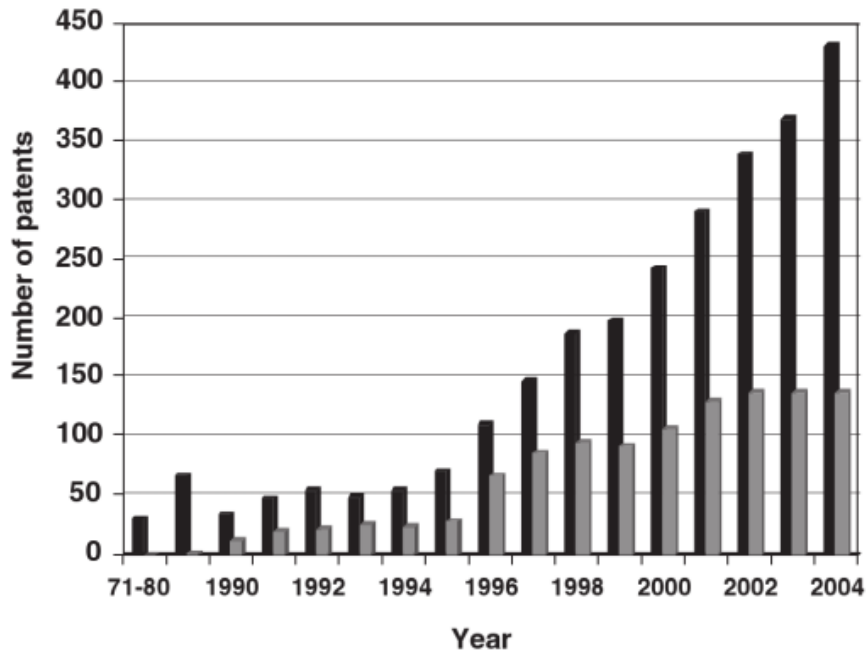


Fig. 1-1-4 Number of US patents issued per year on DLC coatings (black bar) and on their tribology (gray bar) .[17]

1.1.3 アモルファスカーボンの応用

アモルファスカーボンの三元状態図をFig. 1-1-5 に示す。この図ではアモルファスカーボンを sp^3 結合炭素成分、 sp^2 結合炭素成分および水素含有量で分類しており、多種多様なアモルファスカーボンを分類するのに有用である。この三元状態図の中でアモルファスカーボンはテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C)、アモルファスカーボン (a-C)、水素化テトラヘドラルアモルガスカーボン (ta-C:H)、水素化アモルファスカーボン (a-C:H) に分類されている。アモルファスカーボンは sp^3 炭素量、 sp^2 炭素量、水素含有量の違いにより組成や構造が変わるため、このような分類がされている。当然ながら sp^3 炭素量、 sp^2 炭素量、水素含有量の違いによって物性も大きく変化する (Table 1-1-1)。このため、 sp^3 炭素量、 sp^2 炭素量、水素含有量の制御技術とこれらを定量的に評価する分析手法が重要となってくる。

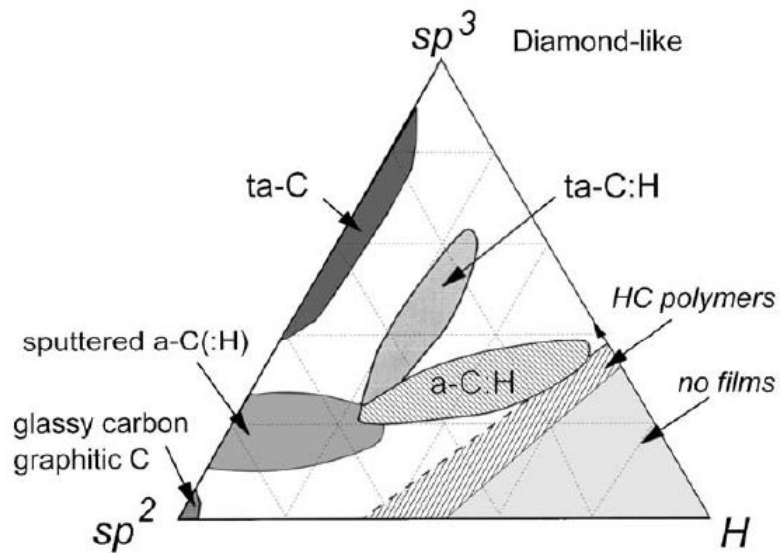


Fig. 1-1-5 Ternary phase diagram of bonding in amorphous carbon-hydrogen alloys.[40]

Table 1-1-1 Comparison of characteristics of carbon material.[41]

	グラファイト	ダイヤモンド	DLC
比重	2.25	3.52	1.0~3.0
電気比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{-3}	$10^{12} \sim 10^{16}$	$10^9 \sim 14$
熱伝導率(W/cm/K)	0.4~2.1	1000~2000	0.2~30
格子定数(nm)	a=0.2456 c=0.6708 (層間)	a=0.3567
ヤング率(GPa)	...	1000~2000	100~800
硬さ(Hv)	...	10000~12000	1000~8000
酸化開始温度	400~450	600	300~500

アモルファスカーボンはその優れた機械特性や化学安定性により、材料機能を格段に向上させることができる。Figure 1-1-6 にアモルファスカーボンの優れた特性と用途例を示す。金型、エンドミル・ドリル・バイト・カッターなどの工具類、しゅう動機械部品などトライボロジー特性の向上を狙った応用例が圧倒的に多い。この様な分野で実績を積み上げてきた結果、最近では使用環境の極めて厳しいエンジン部品にも適用されている。2004年に豊田中央研究所とJTEKTが電子制御4WDカップリング用クラッチ向けに“DLC-Si”コーティング膜（Fig. 1-1-7）を共同開発し、実用化した[43]。さらに2006年には日産自動車も“水素フリーDLC”を成膜したエンジンのバブルリフター（Fig. 1-1-8）を実用化した。これにより従来の低摩擦CrNコーティング膜と比較して最大32%もの動弁フリクション低減効果が得られ、約2%の燃費向上が実現できると報告している[44]。自動車への応用開発が急速に進んでいる背景には、世界的規模で関心がもたれている自動車の低燃費化がある。今後さらに省エネニーズが高まることから、よりいっそうの自動車への実用化が進むと考えられる。Figure 1-1-9にはドライ成膜受託加工市場の市場規模推移および予測を示す。アモルファスカーボン膜は一時期の急進的な市場の拡大は収束傾向であるが、それでもコーティング膜としての潜在的なポテンシャルは高く、既存の自動車部品、機械摺動部品などの量産部品の需要拡大だけでなく、新規需要分野としてアモルファスカーボンの化学的安定性を活かした医療生体分野や、材料そのものの機能を活かした電気・電子材料や環境エネルギー関連への応用も期待できる[45]。また、今後はさらに過酷な環境、たとえば高真空下や放射線下、水素雰囲気などでの応用を目指した開発も進められると考える。アモルファスカーボン技術は、大学、産業技術センター、受託加工メーカー、内製メーカーといったコーティング膜に携わっている機関が官民を挙げて研究開発を推進することによって今後、日本の成長戦略分野として位置づけられる可能性を十分秘めており、将来を支えるキーテクノロジーとなるべくアモルファスカーボンの更なる進化が期待される。

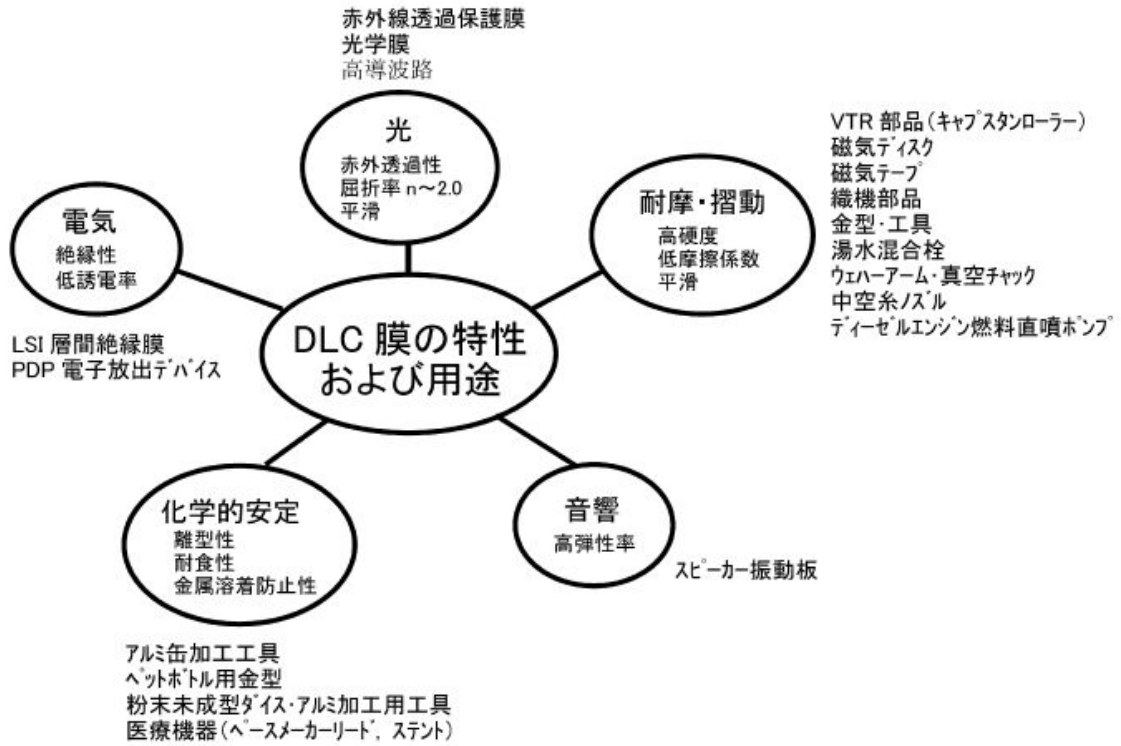


Fig. 1-1-6 Characteristics and applications of DLC. [42]



電子制御 4WD カップリング (ITCC[®])

Fig. 1-1-7 AWD coupling with DLC-Si coated clutches. [43]

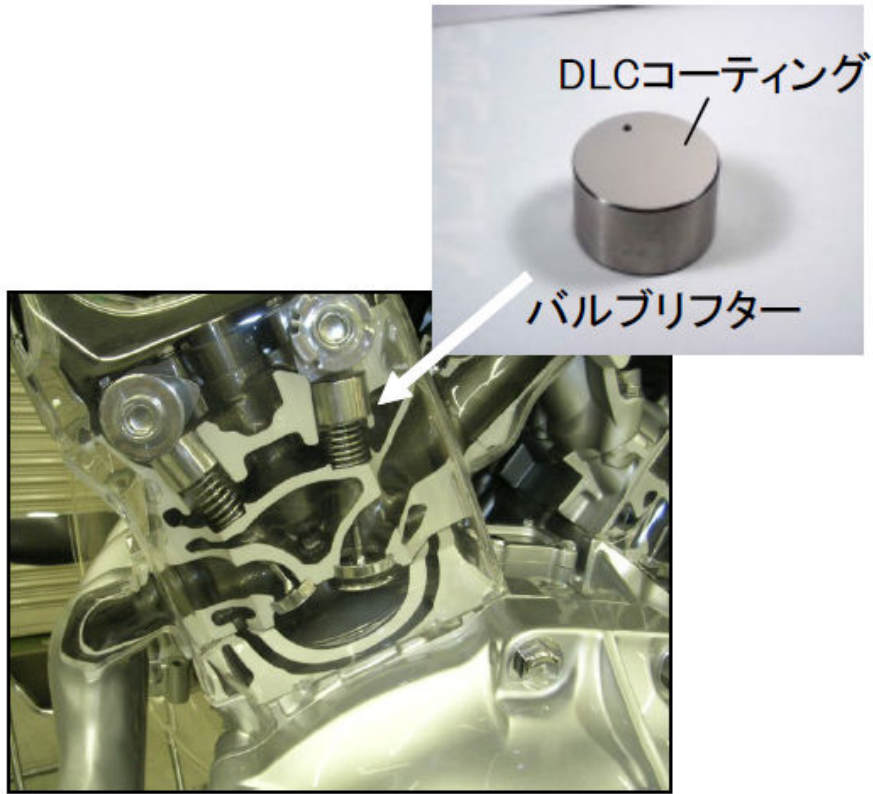


Fig. 1-1-8 Dehydrogenated DLC coated valve lifters. [44]

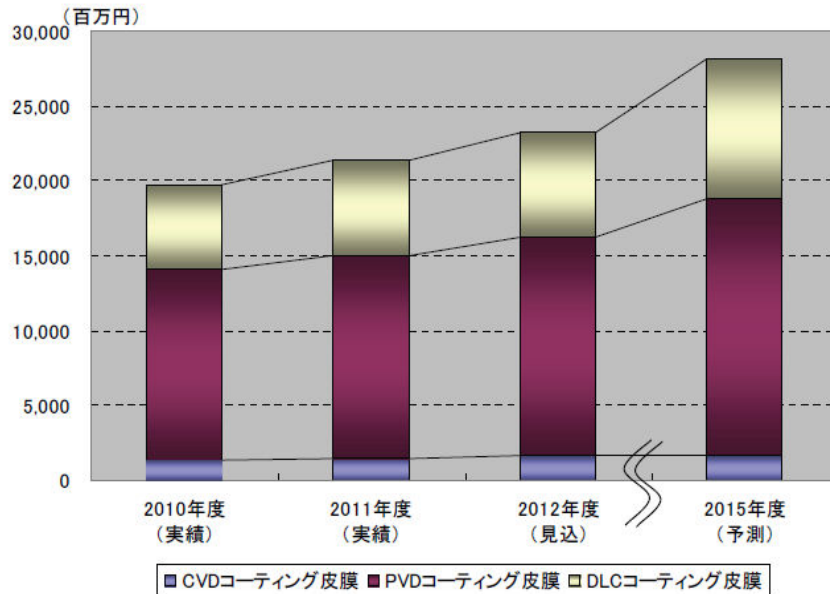


Fig. 1-1-9 Estimation the size of the market for amorphous carbon films, comparing with other coatings. [45]

1.1.4 アモルファスカーボン成膜法

1971年にEisenbergらによってアモルファスカーボンが成膜されて以来、多くの成膜方法が開発されている。Table 1-1-2 にいくつかの成膜方法の比較を示す。成膜法には、気体状ベンゼンを用いるイオン化蒸着法、直接グラファイトをイオン源に用いるアークイオンプレーティング法、非平衡の磁場でスパッタさせるアンバランスドマグネトロンスパッタリング法（UBMS）、メタンやアセチレンなどの炭化水素ガスを用いるプラズマCVD法などがある。イオン化蒸着法、アークイオンプレーティング法、UBMS法、プラズマCVD法の成膜装置概略図をそれぞれFig. 1-1-10、Fig. 1-1-11、Fig. 1-1-12、Fig. 1-1-13 に示す。それぞれの成膜方法によって膜組成や硬さ、密着力が異なるため、用途や目的に応じて成膜方法を使い分ける必要がある。従来は量産性に有利とされているプラズマCVD法や、表面平滑性が得られやすいイオン化蒸着法が工業的に比較的多く用いられていたが、最近は高密着力が得られ厚膜や複合膜が容易に得られるなどの理由から、UBMS法も利用されている。また原料が固体カーボンの場合と炭化水素ガスの場合ではアモルファスカーボンの水素含有量が大きく異なり、固体カーボンを原料に用いた場合は水素の含まれないアモルファスカーボンを成膜することが可能となる。

Table 1-1-2 Deposition processes of amorphous carbon films.

	イオン化蒸着法	アークイオン プレーティング法	アンバランスド マグネトロンスパッタ	プラズマCVD法
成膜原料	ベンゼン	グラファイト	グラファイト	炭化水素
成膜温度(°C)	~300	~200	~250	~200
膜組成	水素含有	水素フリーも可能	水素フリーも可能	水素含有
摩擦係数	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
硬さ(GPa)	20~50	20~90	20~80	10~30
表面粗さ	◎	△	◎	◎
密着力	○	○	◎	△

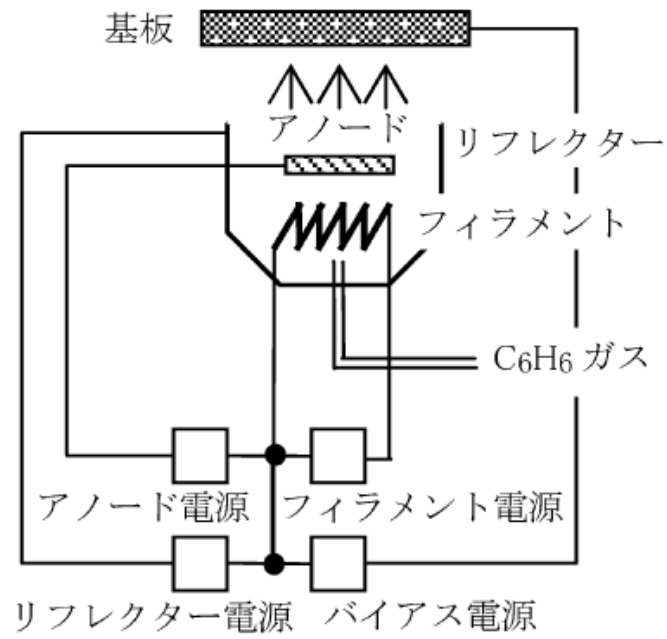


Fig. 1-1-10 Schematics of Ion deposition. [42]

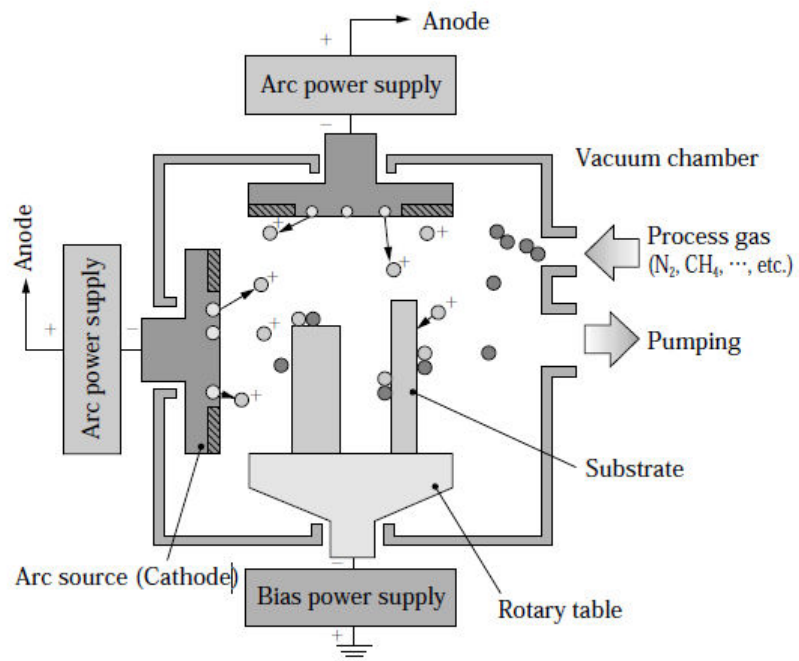


Fig. 1-1-11 Schematics of Arc Ion Plating apparatus. [46]

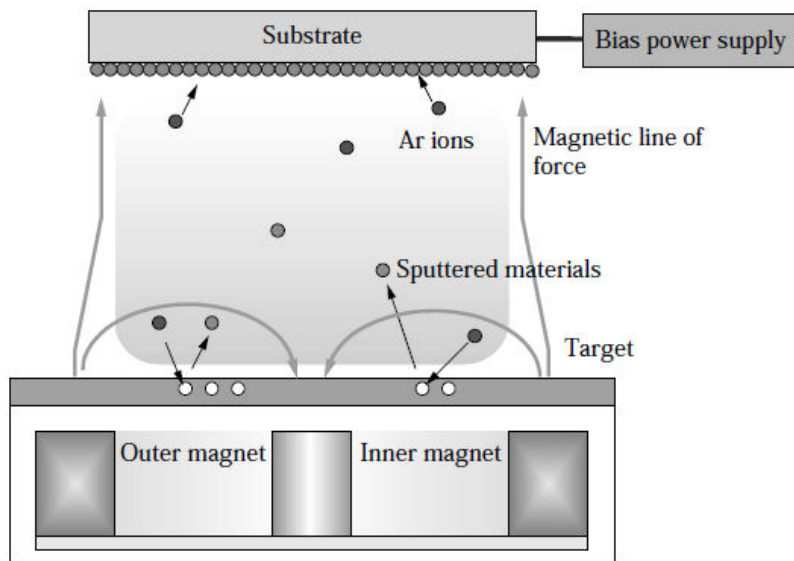


Fig. 1-1-12 Model of UBM sputtering source. [46]

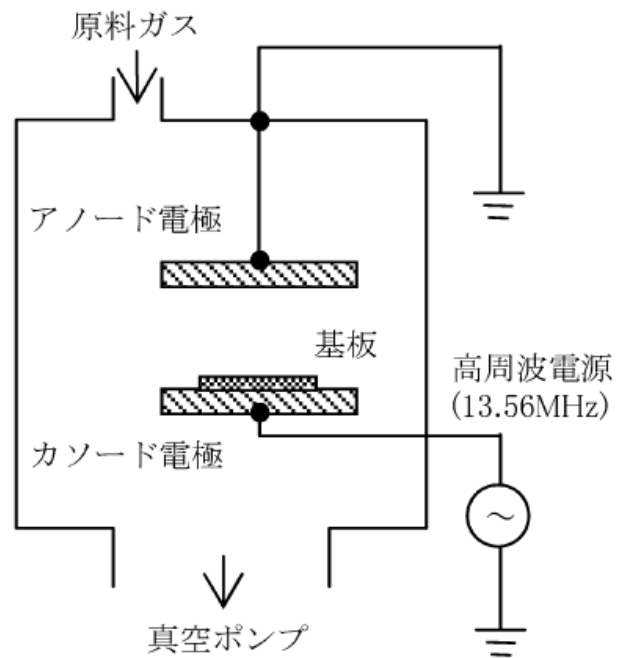


Fig. 1-1-13 Schematics of RF plasma CVD. [42]

1.1.5 アモルファスカーボン成膜技術の課題

アモルファスカーボン成膜技術は先にも述べたように、近年急速に発展し工業応用も増えてきたが、同時に以下のような課題も顕在化してきている。

1. 成膜技術（密着性、複合化、品質安定、複雑形状、基材選択枝の拡大など）
2. 評価技術（コーティング膜の組成分析、物性評価）
3. 経済性（設備コスト、成膜効率、連続成膜など）

これらの課題を解決することでアモルファスカーボンの新たな可能性が開かれ、更なる発展が望めると言える。これらの課題のうち、現時点で我々が取り組むべき課題として、基材選択枝の拡大と成膜プロセスの経済性向上に注目している。

1.1.5.1 基材選択性の課題

アモルファスカーボンは高硬度な故に主に金属用のハードコートとして進化してきた。しかしながらアモルファスカーボンはその硬さだけでなく、潤滑性、化学的不活性、ガスバリア性、生体適合性などの優れた特性を持っており、それらの特性を活用したいと考えるのは自然な流れである。そのような状況下で、近年では高分子材料にアモルファスカーボンを成膜する要求が高まっており、金属基材と比べると少ないが研究報告も増えてきている。これは昨今の省エネ要求による金属からプラスチックなどのより軽量な材料への代替要求が拍車をかけていると思われる。

プラスチックへのアモルファスカーボン成膜の実用化としては、プラスチック容器内面へのガスバリアコートとしての応用が代表的な例である。キリンビールは飲料用PETボトルの内面へのアモルファスカーボン成膜をいち早く実用化した[47-50]。この技術によりこれまで不可能だった炭酸飲料やホットドリンクのPETボトル化が可能となり、また容器重量減により輸送効率も大幅に向上した。

一方でゴムへのアモルファスカーボン成膜も検討されている。ゴムは他に類を見ない柔軟性を示すため、工業製品や日用品には欠かせない極めて重要な材料である。しかしながらこの柔軟性由来の高摩擦特性が、メカニカルシールやパッキンなどではしばしば問題となる。そのためしゅう動用ゴムには表面処理や成膜が行われることが多い。ゴムしゅう動部品にアモルファスカーボン成膜を行った例として、日本アイ・ティ・エフのカメラズームレンズ用Oリングが挙げられる[42,51-52]。

このように高分子材料へのアモルファスカーボン成膜の要求は決して少なくはなく、実際に実用化も進められている。しかしながら硬くて脆いアモルファスカーボン膜を柔らかい高分子材料に成膜する場合に、材料物性のミスマッチからはく離や変形が生じるという問題がある。また比

較的耐熱性の低い高分子材料では、成膜方法によっては成膜時の温度上昇に基材が耐えられない場合もある。さらには真空装置へ高分子材料を持ち込むことになるため、高分子材料からのアウトガスが成膜装置に不具合を引き起こす事態も生じる。このように、従来の金属向けアモルファスカーボン成膜技術を高分子材料へそのまま置き換えることはできず、対象とする高分子材料にあわせた成膜装置や成膜条件の最適化が必要であり、高い成膜技術を要することが実用化拡大の妨げとなっている。

1.1.5.2 成膜プロセスの経済性に関する課題

ものづくりにおいて生産性向上はもっとも重要な課題であり、生産性の如何がそのまま製品コストに跳ね返ってくる。現在のアモルファスカーボン成膜はすべて真空プロセスにより行われている。そのためアモルファスカーボンを成膜するには高価な真空装置がいくつも必要となり、また必然的にバッチ生産となるため真空排気や基材の搬入搬出による生産時間のロスは避けることができない。また真空装置の形状により製品の大きさや形状が制限される。アモルファスカーボン成膜の実用化が進む中で、ある程度のプロセス効率向上は実現されているが、真空プロセスである以上は劇的な改善には至らない。逆に言うと、アモルファスカーボンを大気圧下で成膜できればアモルファスカーボン成膜プロセスが劇的に進化する可能性が見えてくる。

アモルファスカーボン成膜技術のブレイクスルーを実現するキーテクノロジーとして、大気圧低温プラズマ技術が注目されている。大気圧低温プラズマについては後ほど説明するが、この大気圧低温プラズマを利用したCVDによって新しいアモルファスカーボン成膜技術を確立したいと考えている。もしこれが可能となれば、劇的なプロセス効率の改善になるだけでなく、これまでに真空装置による形状制約で実現が難しかった大型パネルやフィルムへの連続成膜やワイヤーや繊維などの巻物製品の成膜も容易となる。さらに、既存の生産ラインとのインライン化も可能と考えられる。

すでに大気圧低温プラズマを用いたアモルファスカーボン成膜技術に関する研究は世界中で行われているが、まだその歴史は浅く検討すべき課題は多い。そのような状況下で、群馬大学の黒田研究室では独自の大気圧低温プラズマ技術の確立に取り組んでおり、その一環としてアモルファスカーボン成膜技術の検討に着手した。次節では、大気圧低温プラズマ技術について解説する。

1.2 大気圧低温プラズマ

1.2.1 大気圧低温プラズマとは

21世紀に入り、情報通信、材料、環境、エネルギー、宇宙など多くの分野でプラズマ応用技術が広がりを見せつつある。これらの技術は、一般にプラズマプロセスまたは、プラズマプロセッシングと呼ばれ、その応用分野は、Table 1-2-1 に示すように多様である。プラズマの化学反応性を利用した技術としては、先端的電子デバイス作成に不可欠である薄膜生成やエッチング、コンピュータの頭脳であるCPUを構成する大規模集積回路（LSI）や補助記憶装置であるDRAM等の微細加工に必須の反応性イオンエッチングなどがある。さらに、種々の重合膜の作製、アモルファスカーボン膜やフラーレン、ナノチューブなどの新素材の創製が、プラズマを用いて行われている。

Table 1-2-1 Plasma applications.[53]

エネルギー	物質・材料	環境・宇宙
<p><電氣的作用> 熱電子発電 MHD発電 核融合発電 サイラトロン イグナイトロン</p> <p><光学的応用> 照明用放電管 ネオンサイン 気体レーザー プラズマディスプレイ 紫外線源 X線源</p> <p><力学的応用> イオンビーム源 電子ビーム源 粒子加速</p>	<p><熱的作用> アーク溶接 放電加工 プラズマ溶射 焼結 微粒子製造</p> <p><化学的応用> 表面改質 プラズマCVD プラズマエッチング (太陽電池、LCD、LSI、DRAMなどの作製)</p> <p><力学的応用> スパッタリング イオン注入 粒子ビーム加工</p>	<p><熱的作用> プラズマ精錬 都市ゴミ処理</p> <p><電氣的応用> 電気集塵装置 空気清浄器 車の静電塗装</p> <p><化学的応用> オゾン発生器 燃焼排ガス処理 有機溶媒処理 車の排ガス処理</p> <p><力学的応用> ロケット推進</p>

このように、現代の産業界に幅広く活用されているプラズマプロセスは、通常の液体などを用いる湿式（ウェットプロセス）の化学反応プロセスに比べると

- ① 気体を用いる乾式（ドライプロセス）のため廃液処理が不要であり、排ガス処理などの公害対策が容易である
- ② 液体を用いるウェットプロセスのように反応容器を加熱して高温にする必要がなく、プラズマ中の高エネルギー電子により低温で高い反応速度を得ることができる。
- ③ エッチングの場合、ウェットプロセスでは液体が基板に触れたところから等方的にエッチングが進むのに対して、反応性イオンエッチングではイオン照射の方向に沿う異方性エッチングが可能である。

などのような利点があり、今後も様々な分野でプラズマの特長を生かしたプラズマプロセスが拡大していくことが期待されている。

そもそも「プラズマ(plasma)」という言葉は、「まぜこの状態」や「形成」を意味するギリシャ語の「πλάσμα」に由来し、理工学分野では、1928年アメリカの Irving Langmuir（1932年ノーベル化学賞）[53,54]が荷電粒子の集団に対して「プラズマ」と呼んだことが初めてである。Langmuirは低圧水銀蒸気中の放電を研究している時に、長いガラス管内で発光した部分を形成している電離した気体が、全体的に均一な電氣的・光学的性質を示すことから、これを物質の特別な状態と考えて命名した[55]。

物質の状態は、温度の上昇と共に固体→液体→気体へと変化するが、更に高温状態では、電子が原子核の束縛から開放され、原子は正の電荷を持つイオンと負の電荷を持つ電子に分かれ(イオン化)、両者が高速で不規則かつ自由に動ける状態になる。この状態がプラズマであり、電気が流れる気体と言え、物質の第4状態[56]と呼ばれる。プラズマ自体は、太陽、電離層、雷やオーロラなど自然界に広く存在し、人工的に作られるプラズマの身近な例としては、蛍光灯などの希薄な気体中の放電によって作られるプラズマがある。プラズマは、非常に高温になる熱平衡プラズマ（熱プラズマ）と、比較的温度的変化がない熱非平衡プラズマ（低温プラズマ）に大別することができる。Figure 1-2-1に真空度とプラズマ中に含まれる電子温度 (T_e) および中性粒子温度 (T_n) の関係を示す。低圧下では、電子とイオン・中性粒子の衝突によるエネルギー交換が進まず、電子のみが高エネルギー状態にあつてガス温度 (T_g) は低い ($T_e > T_n \approx T_g$) 低温プラズマとなるのに対し、高圧下ではプラズマ中に含まれる電子と中性粒子の温度がほぼ等しく平衡状態にあつて ($T_e \approx T_n$)、ガス温度が非常に高温になる熱プラズマとなる。低温プラズマ法による材料表面の改質や機能性薄膜の生成は重要な工業技術になっており、これに関する研究が盛んに進められている。低温プラズマが用いられる最大の理由は、気体温度が低く、かつ電子温度が高いという熱非平衡性にある。半導体などの処理に使われている減圧下のプラズマは、電子-分子間の衝突に関する自由行程が長いために、低温の熱非平衡状態になっている。

しかしながら高圧力条件ではあっても、放電を間欠的に起こした場合には放電と放電の間に電子が失活して中性粒子とのエネルギー交換が進行しないため、ガス温度を低く保つことが可能となる。この状態のプラズマは、大気圧低温プラズマ（大気圧熱非平衡プラズマ）と呼ばれる。技術的な観点に立つと、大気圧下でプラズマを発生させることは、低圧力下の時と比べて減圧装置などが不要になるため発生装置を単純化でき、また、処理物質に対する大きさや量の制限を緩和しやすく、実用的な利点が多いと考えられる。

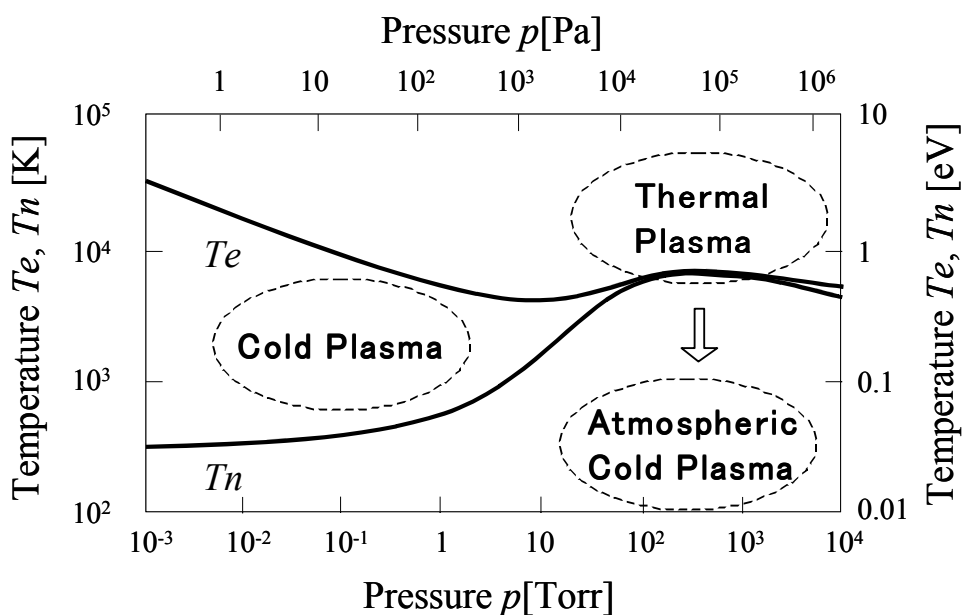


Fig. 1-2-1 Electron and gas temperatures as a function of pressure in a plasma discharge at constant current.

大気圧低温プラズマは、低濃度のガス処理や固体表面改質などに使用されている[57]。古くは、1857年にW.Siemens[58]によって作られたオゾンナイザーは、大気圧下にもかかわらず化学的に不安定なオゾン (O_3) を効率よく生成する低温非平衡プラズマである。大気圧下でプラズマを発生させる代表的な方法[59-61]には、アークプラズマ (DCプラズマトーチ Fig. 1-2-2 参照)、コロナ放電[62-65](Fig. 1-2-3 参照)、誘電体バリア放電 (DBD Fig. 1-2-4 参照) [66-71]、大気圧プラズマジェット (APPJ Fig. 1-2-5 参照) などがある。このうちDCプラズマトーチはAPPJとしばしば混同されるが、前者はガス温度が $10,000\text{ }^\circ\text{C}$ にも及ぶ高温プラズマを発生させるのに対し、後者で生成するプラズマは低温プラズマである。高圧下での放電では、電子と中性粒子との激しい衝突による発熱を防ぐ必要がある。そのため、大気圧低温プラズマの発生装置には、電極間に誘電体などの絶縁物を挿入した「誘電体バリア放電 (Dielectric barrier discharge: DBD) タイプ」や、電極に細

線を用いるなどして著しい不平等電界を形成する「コロナ放電タイプ」が主に用いられている。

以上のような方式を用いた大気圧低温プラズマによる表面処理とともに、薄膜作製の技術も注目を集めており、近年、アモルファスカーボン成膜への応用なども盛んに研究されている。

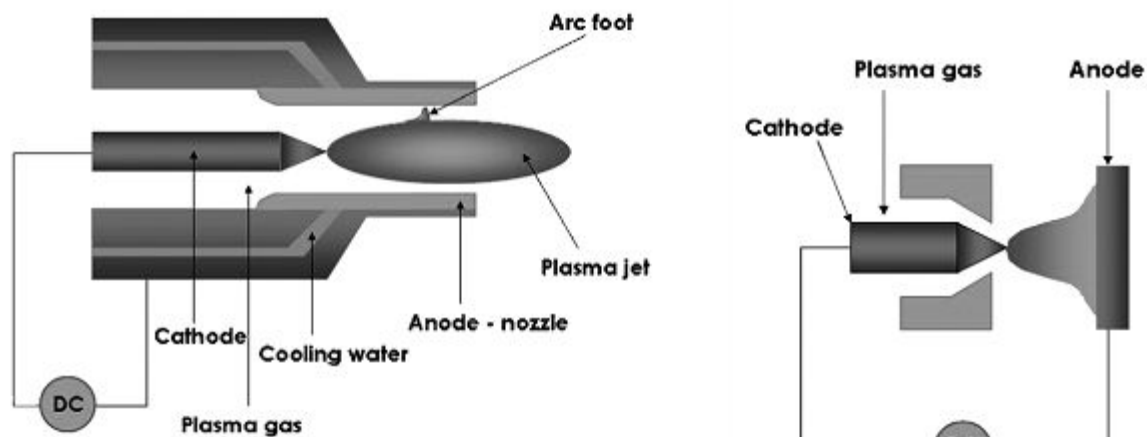


Fig. 1-2-2 Principle of arc plasma torch (DC plasma). [61]

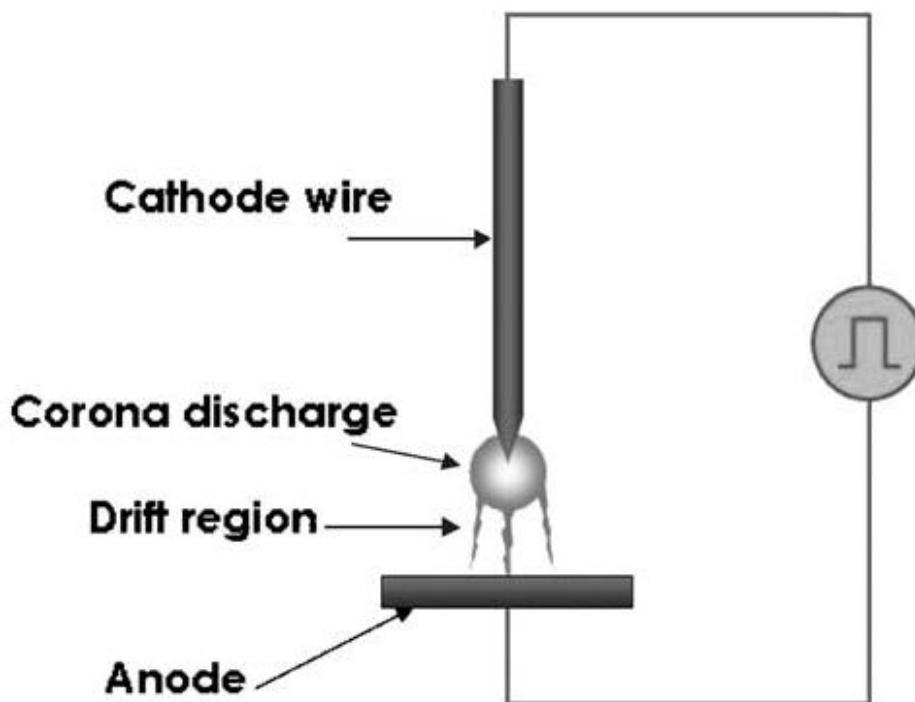


Fig. 1-2-3 Principle of a corona discharge. [61]

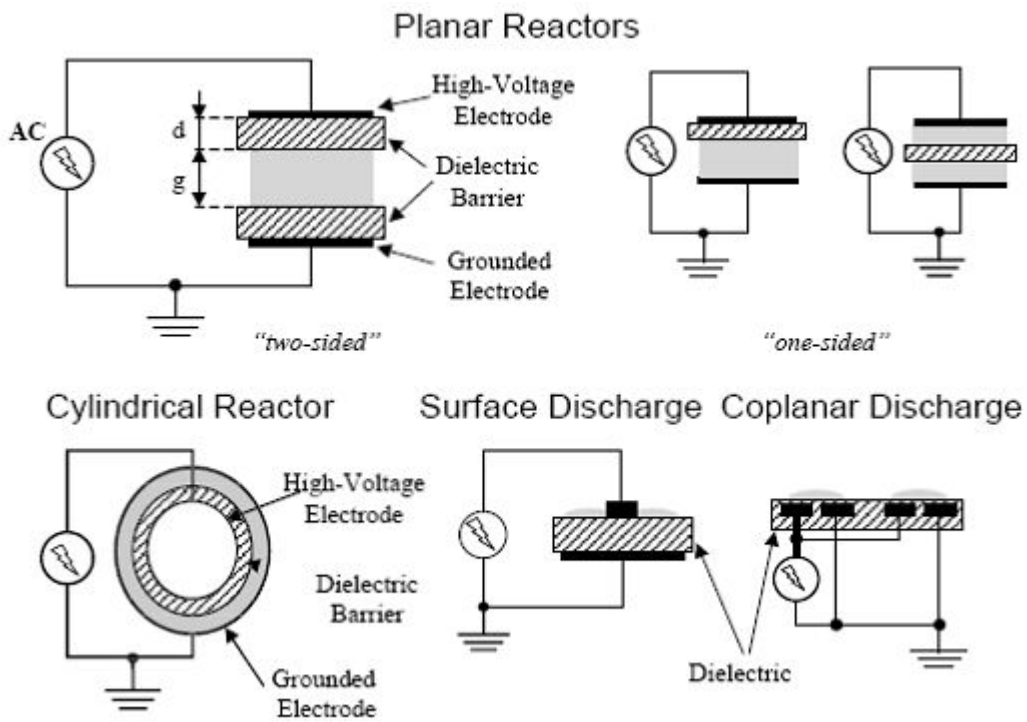


Fig. 1-2-4 Principle of dielectric barrier discharge. [65]

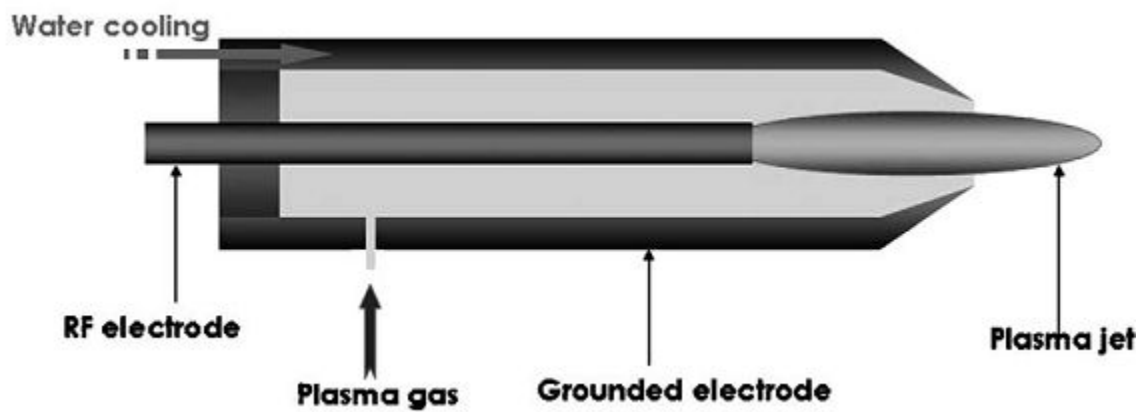


Fig. 1-2-5 APPJ design. [61]

1.2.2 大気圧低温プラズマ技術によるアモルファスカーボン成膜

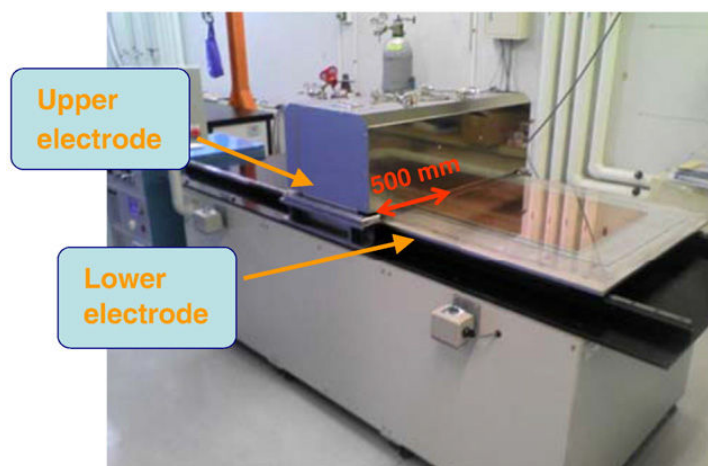
先にも述べたように、アモルファスカーボンは優れた機械特性や潤滑性、耐摩耗性、電気特性、光特性を示し、新しいコーティング膜としてその用途を広げている。しかしながら、現在のアモルファスカーボン成膜は真空プロセスを用いており、この真空プロセスによる基材形状の制約や生産効率の低さ、装置コストといった問題が応用拡大の妨げとなっている。これらの課題をクリアし、アモルファスカーボンの応用をさらに拡大させるためには、成膜プロセスの発展が重要と言える。特に、大気圧下での成膜を実現できれば装置価格の低減や成膜対象の大きさや形状の制限を緩和でき、また成膜速度も格段に向上しインライン化も可能となり、成膜プロセスの生産性は格段に向上することが期待できる。

この有力な解決方法として大気圧低温プラズマ技術が挙げられる。最近の大気圧低温プラズマ技術のめまぐるしい発展により、大気圧低温プラズマによる成膜技術に関する多くの研究が行われており、高分子膜から無機酸化ケイ素まで幅広い成膜が検討されている[72-85]。しかしながら、大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜となると報告件数はまだ少ないのが現状である。それでもここ10年ほどで、大気圧下でのアモルファスカーボン成膜の成功も報告されており[86-90]、中には実用化を想定して試作された大気圧低温プラズマ成膜装置 (Figure 1-2-6) を用いて、実用化に近い段階での検討も行われている[86,89]。ただし、報告されている大気圧低温プラズマ成膜アモルファスカーボンのほとんどは硬さ10 GPa以下であり、機械部品の適応には不十分と言える。硬質アモルファスカーボン膜を得るには、電界加速によるイオンボンバーメント効果が必要である。しかし、大気圧低温プラズマではイオンボンバーメント効果は期待できないため硬質膜が得られにくい。このように大気圧下では難しいとされる高硬度アモルファスカーボン成膜であるが、最近ではナノパルス電源を用いた大気圧低温プラズマにより10GPa以上の高硬度アモルファスカーボンの成膜が報告されている[91]。このように、大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜において、いかに高硬度なコーティング膜が得られるかは機械部品への応用という点では重要である。

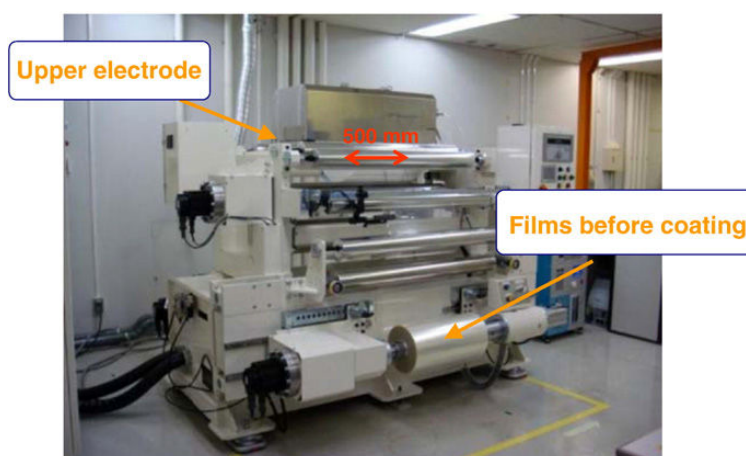
しかしながらすべてのアモルファスカーボン膜が硬くある必要はない。たとえば高分子や生体材料のような柔らかい材料の場合は、コーティング膜が硬すぎると基材とのミスマッチによりはく離や変形が生じやすくなる。一例を挙げると、大気圧低温プラズマによるPETボトルへのガスバリアコーティング[86,87,89]では、コーティング膜の表面硬さは高くても3GPa程度である。このように大気圧低温プラズマで得られる低硬度アモルファスカーボン膜にマッチしたニーズは少なくないと考えられる。

しかしながら大気圧低温プラズマによる高分子材料への成膜に関する研究はまだ少なく、その中でもゴム材料への成膜に関する報告は今のところまだない。ゴムは高摩擦を示すため、低摩擦

化のために成膜がしばしば行われる。例えば自動車のワイパーブレードラバーは、複雑な曲面をムラなく払拭するためにゴムの柔軟性が不可欠であるが、同時にガラス上をスムーズに素早くしゅう動して雨滴を払わなければならない。そのため、ゴム表面をハロゲン処理し、さらにその上にグラファイトやPTFEなどの固体潤滑材を含むコーティング膜を施すという手間のかかる処理を行っている。これを真空プロセスによるアモルファスカーボン成膜で代替しようとしても、ワイパーブレードラバーのような長細く柔軟な基材に成膜することは、先にも述べたように成膜装置による制約により困難であり、実現できても非常に生産効率が悪いと言える。もし大気圧低温プラズマによるワイパーブレードラバーへのアモルファスカーボン成膜が可能となれば、格段の生産性向上が得られることは容易に想像できる。このように、大気圧低温プラズマによるゴム基材へのアモルファスカーボン成膜技術を検討することは、工業的な価値がある。



(a) Flat-panel type CVD equipment



(b) Roll-type CVD equipment

Fig. 1-2-6 Atmospheric pressure plasma CVD apparatuses for mass production trials.[89]

1.3 本研究の目的

現在の工業製品では表面制御技術が重要となっており、その一つとしてアモルファスカーボン成膜技術が挙げられる。アモルファスカーボン成膜技術はこの 20 年程度でめまぐるしい進歩を遂げ、現在では様々な分野で実用化が進められている。しかしながら、従来の真空装置に頼った成膜プロセスでは生産性や拡張性の面で限界があり、このことが更なる応用拡大の妨げとなっている。一方、鋼材を主とした機械部品への硬質コーティング膜として実用化が始まったアモルファスカーボン膜の新しい応用展開として、プラスチックやゴム、生体材料などの柔らかく耐熱性の低い基材への成膜が求められている。しかし従来の成膜手法では、成膜時の熱ダメージや硬質膜と軟質基材のミスマッチによるはく離や変形といった問題が生じる。

これら二つの課題の解決手段として、大気圧低温プラズマ技術が注目されている。黒田らはこれまでに独自の大気圧低温プラズマジェット装置 (Cold Atmospheric Pressure Plasma Torch: CAPPLAT, Fig. 1-3-1) を開発し、その特性評価と表面処理や成膜への応用検討を進めてきた [83-85,92-95]。この装置は小型でシンプルな構造であり、プラズマジェットの温度が低いという特徴を持っている。この特徴から、耐熱性が低く複雑な処理形状を持つ材料へのアモルファスカーボン成膜に向いていると考えた。特にワイパーブレードラバー、ウェザーストリップ、ジョイントブーツ、ゴムシール、Oリングなどのゴムしゅう動部品へのアモルファスカーボン成膜は工業的に価値があり、市場からのニーズも強い。よって大気圧低温プラズマCAPPLATによるゴム基材へのアモルファスカーボン成膜技術を確立することを本研究の目的とした。より具体的には、既存のしゅう動ゴム部品用コーティング膜に代わる新しアモルファスカーボン膜およびその成膜手法の確立を目指した。

本論文の構成を以下に示す。第 2 章ではCAPPLATによるアモルファスカーボン成膜の基本手法を検討した。第 3 章では、第 2 章で確立した成膜手法において成膜条件を変化させ、得られるアモルファスカーボン膜の特徴と成膜条件の相関を確認した。第 4 章では、ゴム基材にアモルファスカーボンを成膜して、これらのトライボロジー特性と成膜条件の相関を確認した。第 5 章ではこれらの結果をまとめ、CAPPLATによるゴム基材へのアモルファスカーボン成膜技術の効果と可能性についてまとめた。

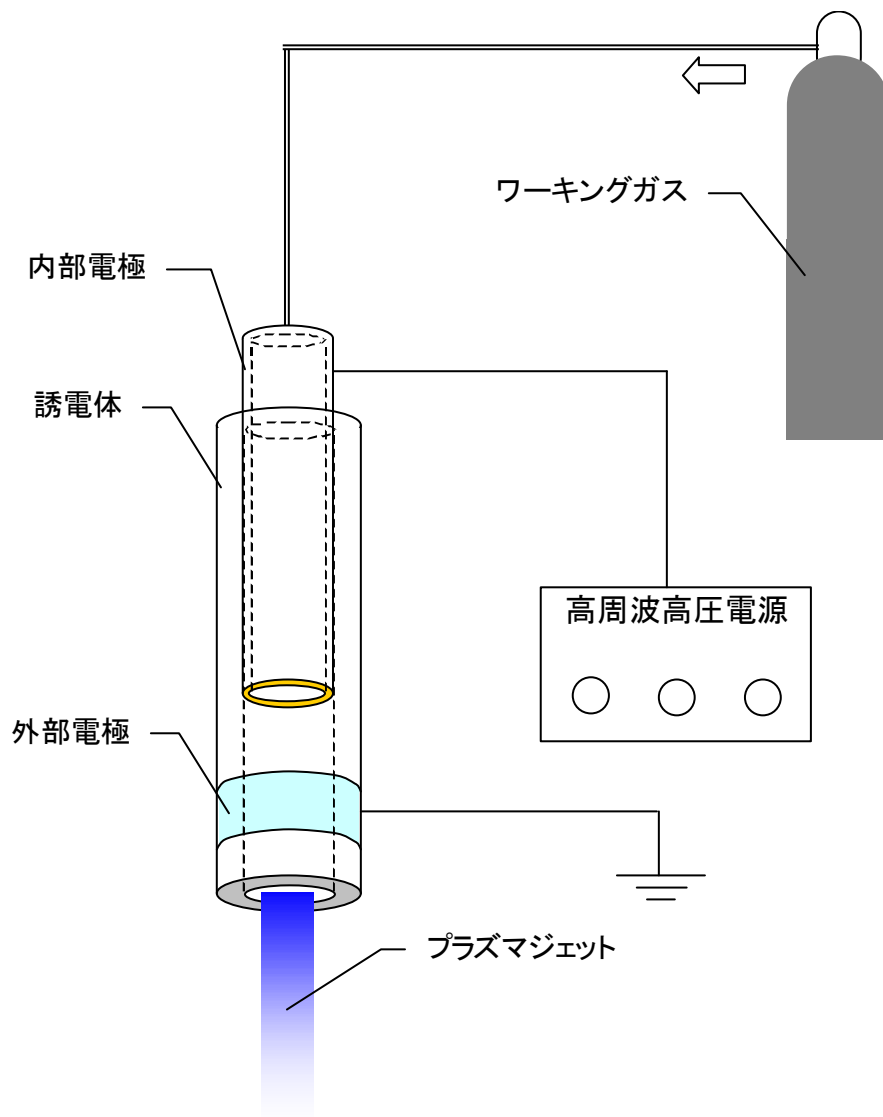


Figure 1-3-1 Schematic illustration of typical Cold Atmospheric Pressure Plasma Torch (CAPPLAT).

参考文献

- [1] J. Robertson, *Prog. Solid.State Chem.* **21** (1991) 199
- [2] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.* **50** (1992) 185
- [3] J. Robertson, *Adv. Phys.* **35** (1986) 317
- [4] P. Koidle, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum* **52** (1990) 41
- [5] H. Tsai, D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 3287
- [6] D.R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 1611
- [7] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.* **5** (1996) 388
- [8] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.* **8** (1999) 1659
- [9] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* **82** (1996) 199
- [10] S. Eisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2953
- [11] L. Holland, S. M. Ojha, *Thin Solid Films*, **38** (1976) L17
- [12] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone, *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 118
- [13] C. Weissmantel, K. Bewilogua, C. Shurer, K. Breuer and H. Zscheile, *Thin Solid Films*, **61** (1979) L1
- [14] F.K. King, *IEEE Trans. Magn.* **17** (1981) 1376
- [15] T.C. Arnoldussen, E.M.Rossi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 379
- [16] J. Robertson, *Advances in Physics*, **35** (1986) 317
- [17] C. Donnet, A. Erdemir, “Tribology of Diamond-Like Carbon Films” Springer Science + Business Media, LLC, New York (2008)
- [18] A. Grill, V. Patel, B. Meyerson, *Surf. Coat. Technol.* **49** (1991) 530
- [19] K. Miyoshi, R.L.C. Wu, A. Garscadden, *Diamond. Rel. Mater.* **1** (1992) 639
- [20] H.Ronkainen, J. Koskinen, A. Anttila, K. Holmberg, J-P. Hirvonen, *Surf. Coat. Technol.* **55** (1992) 428
- [21] A. Erdemir, M. Switala, R. Wei, P. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* **50** (1991) 17
- [22] C. Donnet, M. Belin, J.C. Auge, J.M. Martin, A. Grill, V. Petel, *Surf. Coat. Technol.* **68-69** (1994) 626
- [23] C. Donnet, A. Grill, *Surf. Coat. Technol.* **94-95** (1997) 456
- [24] C. Donnet, *Surf. Coat. Technol.* **100-101** (1998) P180
- [25] C. Donnet, T. Le Mogne, L. Ponsonnet, M. Belin, A. Grill, V. Patel, *Trib. Lett.* **4** (1998) 259
- [26] C. Donnet, J. Fontaine, T. Le Mogne, M. Belin, C. Heau, J.P. Terrat, F. Vaux, G. Pont, *Surf. Coat. Technol.* **120-121** (1999) 548
- [27] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, J. Fontaine, M. Belin, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, *Diamond Rel. Mater.* **9** (2000) 638
- [28] C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, T. Le Mogne, *Trib. Lett.* **9** (2000) 137
- [29] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, J.L. Loubet, M. Belin, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, *Diamond Rel. Mater.*, **10** (2001) 1063

- [30] J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill, T. Le Mogne, *Surf. Coat. Technol.* **146-147** (2001) 286
- [31] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, T. Le Mogne, *Vaccum*, **64** (2002) 191
- [32] C. Fernandez-Ramoz, J.C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsoonnet, A. Fernandez, *Diamond Rel. Mater.* **11** (2002) 169
- [33] J.C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, C. Quiros, E. Elizalde, *Surf. Coat. Technol.* **160** (2002) 138
- [34] J.C. Sanchez-Lopez, A. Erdemir, C. Donnet, T.C. Rojas, *Surf. Coat. Technol.* **163-164** (2003) 444
- [35] A. Erdemir, *J. Eng. Tribol.* **216** (2002) 387
- [36] A. Grill, *Surf. Coat. Technol.* **94** (1997) 507
- [37] A. Grill, *Wear*, **168** (1993) 143
- [38] H.C. Tsai, D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* **5** (1987) 3287
- [39] A. Erdemir, C. Donnet, *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** (2006) R311
- [40] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R.* **37** (2002) 129
- [41] 大平晃也, *NTN TECHNICAL REVIEW*, **77** (2009) 87
- [42] 中東孝浩, *表面科学*, **58** (2007) 582
- [43] *JTEKT Engineering Journal*, **1007** (2009) 102
- [44] “第五回新機械振興賞受賞者業績概要”, 一般財団法人機械振興協会技術研究所 (2007)
- [45] “ドライコーティング受託加工市場に関する調査結果 2012”, 矢野経済研究所 (2012)
- [46] K.Akari, *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS*, **54** (2007) 77
- [47] A. Shirakura, *Thin Solid Films*, **494** (2006) 84
- [48] C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari, *Materials Today*, **10** (2007) 44
- [49] E. Shimamura, K. Nagashima, A. Shirakura, *Proceedings of 10th IAPRI Conference Melbourne, Australia*, (1997) 251
- [50] 山下裕二, *ニューダイヤモンドフォーラム平成 12 年度第 2 回研究会講演要旨集*, (2001) 18
- [51] T. Nakahigashi, *Tribology International*, **37** (2004) 907
- [52] 中東孝浩, *表面化学*, **25** (2004) 110
- [53] 菅井秀郎, 大江一行, “プラズマエレクトロニクス” (オーム社) (2001)
- [54] I.Langmuir, *Proc.Nat.Acad.Sci.*, **14** (1927) 627
- [55] (社)日本鉄鋼協会 熱プラズマプロセッシング研究部会編“熱プラズマ材料プロセッシングの基礎と応用” (信山社) (1996)
- [56] 提井信力, “現代のプラズマ工学” (講談社) (1997)
- [57] J. Chang, *応用物理*, **69** (2000) 268
- [58] W.Siemens, *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.*, **102** (1857) 66
- [59] A.P.Napartovich, *Plasmas and Polymers*, **6** (2001) 1
- [60] G.S.Selwyn, *Contrib. Plasma Phys.*, **6** (2001) 610

- [61] C.Tendero, C.Tixier, P.Trissant, J.Desmaison, P.Leprince, *Spectrochimica Acta Part B*, **61** (2006) 2
- [62] Y.Akishev, O.Goossens, T.Callebaut, C.Leys, A.Napartovich, N.Trushkin, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **34** (2001) 2875
- [63] M.Cermak, T.Hosokawa, S.Kobayashi, T.Kaneda, *J.Appl.Phys.*, **83** (1998) 2678
- [64] R.Morrow, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **30** (1997) 3099
- [65] H-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J. F. Behnke, *Vacuum*, **71** (2003) 417
- [66] U.Kogelschatz, B.Eliasson, W.Egli, *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 1891
- [67] V.I.Gibalov, G.J.Pietsch, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 2618
- [68] U.Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **23** (2003) 1
- [69] B.Eliasson,U.Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (1991) 309
- [70] D.Braum, U.Küchler, G.J.Pietsch, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **24** (1991) 564
- [71] S.Müller and R.-J.Zahn, *Plasma Phys.*, **36** (1996) 697
- [72] G R Nowling, S E Babayan, V Jankovic, R.F. Hicks, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (2002) 97
- [73] M. Moravej, S.E. Babayan, G.R. Nowling, X. Yang, R.F. Hicks, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** (2004) 8
- [74] D.S. Bodas, S.M. Desaib, S.A. Gangal, *Applied Surface Science*, **245** (2005) 18
- [75] G.R. Nowling, M. Yajima, S.E. Babayan, M. Moravej, X. Yang, R.F. Hicks, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14** (2005) 477
- [76] H,Ivan, J. Michal, K. Henrich, C. Mirko, S. Viera, *e-Journal of Soft Materials*, **2** (2006) 25
- [77] D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4219
- [78] G.T. Lewis, G.R. Nowling, R.F. Hicks, Y. Cohen, *Langmuir*, **23** (2007) 10756
- [79] A. Ladwig, S. Babayan, M. Smith, M. Hester, W. Highland, R. Koch, R. Hicks, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 6460
- [80] V. Hopfe, D.W. Sheel, *Plasma Process. Polym.*, **4** (2007) 253
- [81] T.C. Tsai, D. Staack, *Plasma Process. Polym.*, **8** (2011) 523
- [82] W. Liu, R. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **206** (2011) 925
- [83] T. P. Kashi, S. Kuroda, H. Kubota, *Chem. Vap. Deposition*, **13** (2007) 169
- [84] T. P. Kasih, S. Kuroda, H. Kubota, *Plasma Processes and Polymers*, **4** (2007) 648
- [85] 池田優, 七五三木喬, 黒田真一, *高分子論文集*, **6** (2009) 97
- [86] H.Kodama, M. Nakaya, A. Shirakura, A. Hotta, T. Hasebe, T.Suzuki, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **16** (2006) 107
- [87] T. Hasebe, A. Hotta, H.Kodama, A. Kamijo, K. Takahashi, T.Suzuki, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **17** (2007) 263
- [88] A.M. Ladwig, R.D. Koch, E.G. Wenski, R.F. Hicks, *Diam. Rel. mater.*, **18** (2009) 1129
- [89] T. Suzuki, H. Kodama, *Diam. Rel. mater.*, **18** (2009) 990
- [90] T. Sakata, H. Kodama, H. Hayashi, T. Shimo, T. Suzuki, *Surf. Coat.s Technol.*,**205** (2010) S414

- [91] Y.kondo, T. Saito, T. Terazawa, M. Saito, N. Ohtake, *J. Jour. Appl. Phys.*, **44** (2005) 1573
- [92] A. Kuwabara, S. Kuroda, H. Kubota, *Plasma Processes and Polymers*, **2** (2005) 305
- [93] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, *マテリアル学会誌*, **23** (2011) 113
- [94] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, *マテリアル学会誌*, **23** (2011) 120
- [95] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, *Plasma Sci. Technol.* **13** (2011) 575

第2章 大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜の 基本的手法の確立（成膜雰囲気の影響について）

2.1 緒言

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)に代表されるアモルファスカーボンは、主な構成元素となる炭素の sp^2 結合と sp^3 結合の比率や水素含有量、他元素の添加により硬さや密度、トライボロジー特性などの機械特性をはじめ、電気特性や光特性など様々な特徴を変化させることができる[1-6]。特にDLCは高い硬度と優れたトライボロジー特性により新しいコーティング膜としてその用途を広げている。

一方で、アモルファスカーボンをプラスチックやゴムなどの耐熱性が低く比較的軟らかい材料のコーティング膜として応用する場合に、成膜時の熱による基材損傷やコーティング膜と基材間の残留応力、密着性が得られないなどの問題が生じる。これに対し、アモルファスカーボンの中でも水素化アモルファスカーボン(a-C:H)に分類されるコーティング膜は、比較的硬度が低く摩擦係数が小さいという特徴を持つことが見出されている[7-12]。

このような理由から、a-C:Hはゴムやプラスチックなどの柔らかい材料に対するコーティング膜として有用であり、工業製品への応用も進んでいる[13-16]。この応用をさらに拡大させるためには、成膜プロセスの発展が重要と言える。耐熱性に乏しい高分子材料に成膜するためには熱非平衡プラズマプロセスの採用が有利であり、それを大気圧下で実現できれば装置価格の低減や成膜対象の大きさや形状の制限緩和を実現でき、成膜プロセスの生産性は格段に向上すると言える。近年では多くの研究により大気圧下でのアモルファスカーボン成膜が可能となっており[17-21]、中では大気圧下では難しいとされてきた10 GPaを上回る高硬度アモルファスカーボンの成膜も報告されている[22]。

第1章でも述べたように、従来の成膜プロセスの代替技術として大気圧低温プラズマ技術が注目されており、黒田らはこれまでに独自の大気圧低温プラズマトーチ(CAPPLAT: Cold Atmospheric pressure Plasma Torch)を開発し、成膜技術への応用を検討してきた[23-25]。本研究では、この技術を実用化し、アモルファスカーボン成膜に応用展開しようと考えている。一般的に、CVDでは原料に限らず用いられるガス組成がコーティング膜に大きな影響を与える。大気圧低温プラズマCVDでは低圧プラズマCVDと比べ高濃度ガス雰囲気であり、また雰囲気空気と接しているためガス組成の管理が難しいと言える。つまりコーティング膜の組成を制御するためには、大気圧低温プラズマでも成膜雰囲気の管理は不可欠と考える。そこで我々はCAPPLATによるアモルファスカーボン成膜手法確立の第一歩として、成膜雰囲気の制御・安定化の必要性を検証するために、成膜部への空気の混入がコーティング膜に与える影響を確認する。

2.2 実験

2.2.1 基材

分析用基材として厚さ 1 mmのスライドガラス（松浪硝子工業株式会社 MICRO SLIDE GLASS S2215）を 20 mm角にカットしたものを使用した。トライボロジー特性評価用基材は厚さ 2 mmで 30 mm角のエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）シートを用いた。EPDM基材は、炭酸カルシウムを充填した未加硫EPDMゴムをジクミルパーオキサイドにより過酸化物架橋して得た。添加剤ブリードアウトの影響を除くため、可塑剤と老化防止剤は添加しなかった。前駆体としては工業用アセチレンボンベから取り出したアセチレンガスをそのまま用いた。

2.2.2 コーティング膜の作製

Figure 2-1 に本実験で用いた大気圧低温プラズマCVD装置を示す。装置は大気圧低温プラズマトーチ（CAPPLAT）と高周波パルス電源、ガス供給装置で構成されている。Figure 2-2 にCAPPLATの詳細図を示す。プラズマトーチはパイプ状構造となっており、その中で発生させたプラズマ流を端部から吐出する仕組みである。内部電極にはステンレスパイプ（外径 6 mm、内径 4 mm）を用い、高電圧パルス電源装置（ハイデン研究所製、SBP-10K-HF型）に接続した。内部電極は厚さ 1.5 mmの誘電体チューブで覆われており、さらにその外周のプラズマ吐出側はアルミ外部電極で覆われている。外部電極は厚さ 1 mm、幅 12 mmの大きさで、アースに接続した。トーチ吐出側先端は穴を開けたディスク状シリコンゴムカバー（外径 40 mm、内径 8 mm、厚さ 10 mm）に挿入した。ワーキングガスとしてアルゴンガスをトーチ上部から 6 L/minの流量で流し、内部電極に± 8 kV、周波数 20 kHz、デューティー50 %のパルス電圧をかけてプラズマジェットを発生させた。原料となるアセチレンガスは、シリコンゴムカバーに水平方向から挿し込まれたガラスキャピラリーチューブから 0.3 L/minの流量で添加した。成膜用基材は基材表面がシリコンゴムカバー吐出口の端面から 10 mmの距離になるように設置した。外部雰囲気からの空気混入を防ぐために、シリコンゴムカバー外径よりおよそ 1 mm大きい内径を持つガラスシャーレ（内径 42 mm、深さ 15 mm）内で成膜（半密閉雰囲気成膜）を行った。また比較としてガラスシャーレを設置しないで成膜（開放雰囲気成膜）を行い、成膜部への雰囲気空気の混入が成膜物に与える影響を確認した。

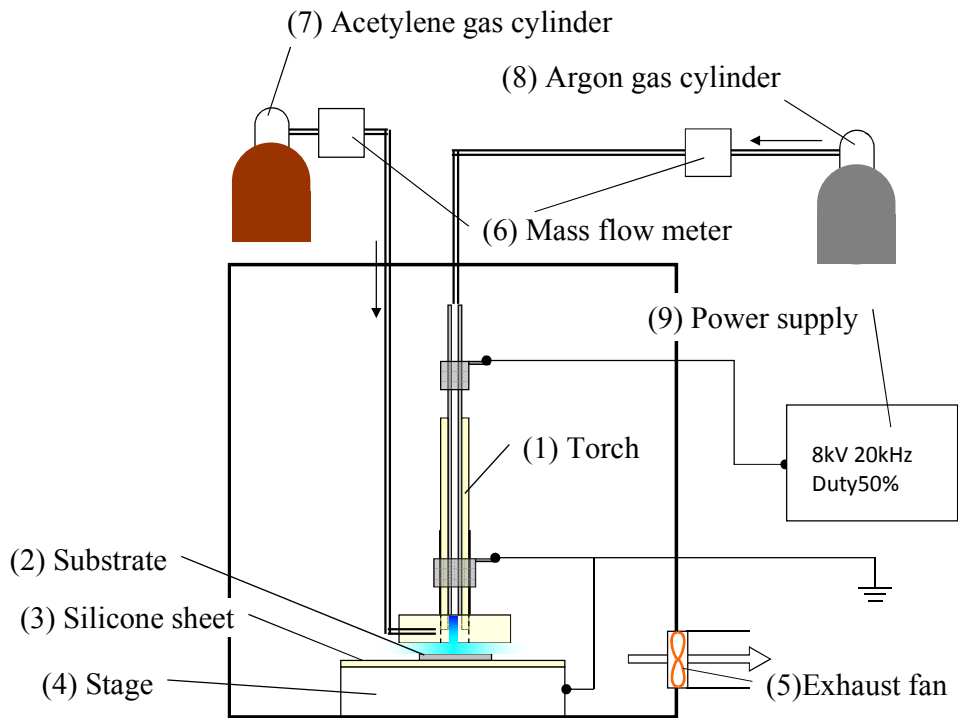


Fig. 2-1 Equipment used for plasma-enhanced CVD; (1)torch (CAPPLAT), (2)substrate, (3)silicone sheet, (4)stage, (5)exhaust fan, (6)mass flow meter, (7)acetylene gas cylinder, (8)argon gas cylinder, (9) power supply

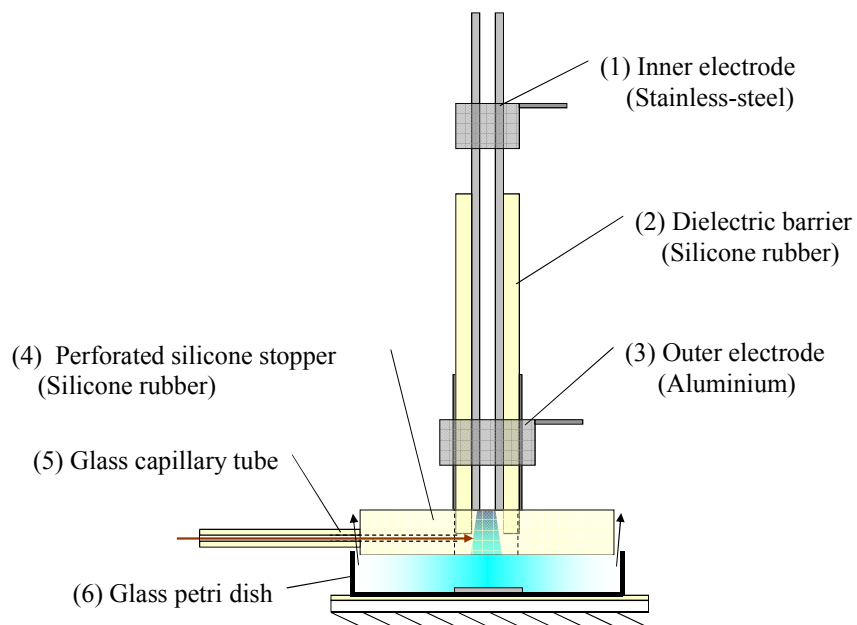


Fig. 2-2 Detail structure of CAPPLAT; (1)inner electrode, (2) dielectric barrier, (3) outer electrode, (4)perforated silicone stopper, (5)capillary tube, (6)glass petri dish

2.2.3 コーティング膜の分析

得られたコーティング膜の膜厚と表面粗さは、オリンパス社製共焦点レーザー顕微鏡 (Confocal laser scanning microscopy, CLSM) OLS1100 により測定した。ステンレスナイフでコーティング膜表面に傷を入れた部位の形状を観察倍率 2000 倍、10 nmステップの条件で測定し、傷段差からコーティング膜厚を求めた。成膜速度は得られた膜厚と実際の成膜時間から計算した。さらにコーティング膜平坦部の表面形状プロファイルから表面粗さを求めた。

コーティング膜の組成は、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) およびラマン散乱分光法により分析した。FTIRの測定は、サーモサイエンティフィック社製AVATAR370/Continu μ Mによるゲルマニウムクリスタルを用いた全反射モード (Attenuated Total Reflectance, ATR) で分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数 128 回の条件で分析した。ラマン分析はサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Almega XRを用いて、励起レーザー波長 532 nm、出力 0.1 mW、露光時間 1 秒、積算回数 8 回、アパーチャ径 25 μm 、対物レンズ倍率 100 倍の条件で分析を行った。

元素組成と炭素原子の化学結合状態はX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) により分析した。XPS装置はKratos社製Axis-NOVAを用いた。試料ホルダを用いてコーティング膜試料を測定室に設置し、 $1 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 以下の真空度に保った。表面のコンタミネーション除去のために、予め多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) エッチングによるクリーニングを行った。PAHsエッチングを 8 kVで 5 分間行った後、中和をかけた状態でアルミモノクロX線源を用いて分析を行った。

コーティング膜の結晶性をX線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) により確認した。XRD装置は島津製作所製XRD-6000 を用いた。X線はCuK α 線を用い、管電圧 40kV、管電流 30mAの条件でX線を発生させた。ガラス上コーティング膜から削り取った粉末をガラス製サンプルホルダに乗せて、スキャン速度 $2^\circ/\text{min}$ の速度で $2\theta : 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲の回折プロファイルを得た。

コーティング膜中の水素含有量はグロー放電発光分光分析 (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GD-OES) により測定した。一般的に、アモルファスカーボン中水素量の測定はラザフォード後方散乱/弾性反跳検出法 (Rutherford Backscattering Spectrometry/Elastic Recoil Detection Analysis, RBS/ERDA) により行われることが多い。しかしながらこの手法は大型加速器を用いるため測定できる場所が限られ、また測定費用も高額である。そのような背景から、最近ではRBS/ERDAに変わるより簡便な水素分析手法としてGD-OESが注目されており[26-28]、従来のRBS/ERDAとの相関も高いことからDLC評価手法の国際規格化推進[29-30]にあわせてGD-OESによる水素分析手法を規格化する動きもある。我々もGD-OESの優位性を認識し、本実験の水素分析手法として採用した。測定装置は堀場製作所製GD-Profiler2 を用いた。アルゴン雰囲気中で測定室ガ

ス圧力 600 Pa の減圧下において、RF出力 35 W でアルゴンプラズマを発生させ試料表面のスパッタリングを行った。スパッタにより発生した水素原子はポリクロメーター（測定波長 121.567 nm）を用いて検出した。また、本実験では水素の標準試料として予めRBS/ERDAで水素含有量既知としたアモルファスカーボン膜を用いた。Figure 2-3 にGD-OES測定原理の模式図を示す。カソード部に試料を設置し、装置内部をアルゴン雰囲気中で減圧した状態で電極に高周波（RF）を印加してアルゴンイオンを発生させる。アルゴンイオンは、電位差により試料表面に衝突することで試料表面をスパッタリングする。スパッタリングにより試料構成原子（水素）が放出され、さらにプラズマ中の電子と衝突し励起発光する。この光を検出することで水素を分析するという測定原理である。

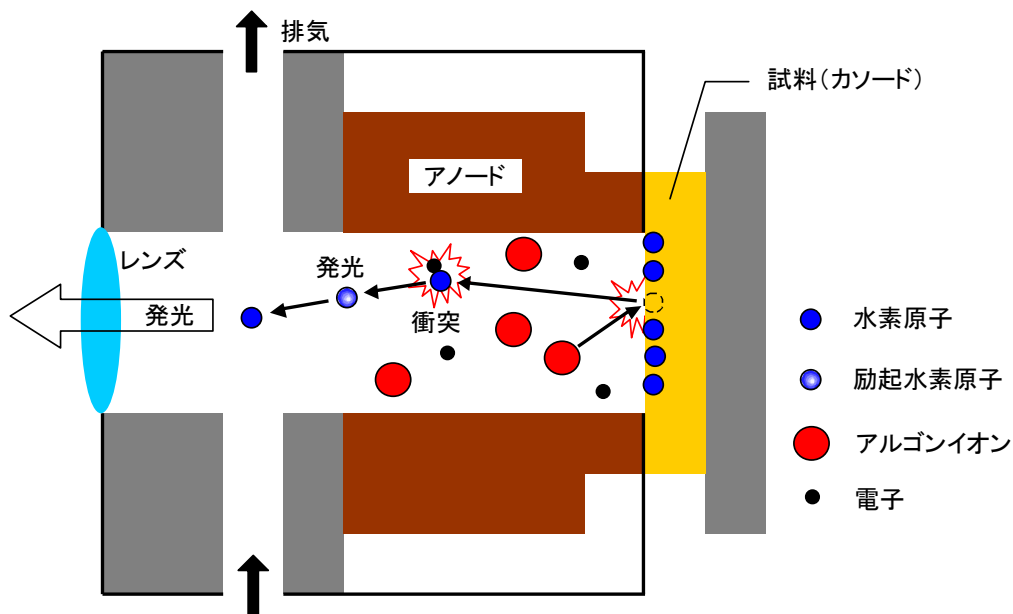


Fig. 2-3 Schematic illustration of GD-OES.

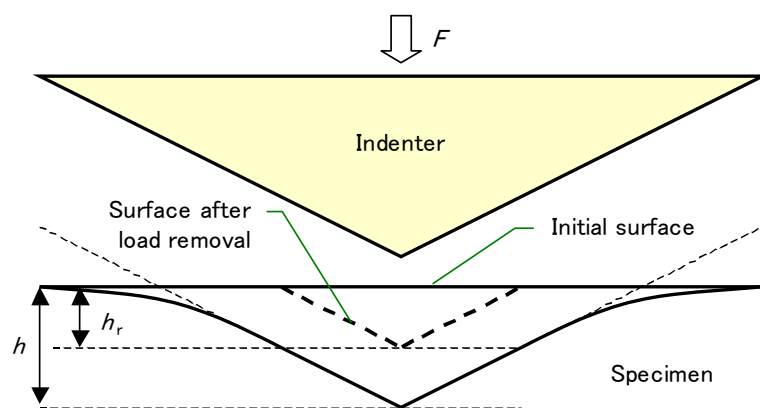
得られたコーティング膜の表面硬さはナノインデンテーション法により測定した。Figure 2-4 にナノインデンテーション法の概略図を示す。測定装置にはELIONIX社製ENT-1100aを用いて、およそ 1 μm の厚さに成膜したコーティング膜表面にバーコビッチダイヤモンド圧子を最大 0.2 mN の荷重で押し込み、押し込み深さと荷重のプロファイルを得た。押し込み硬さ H_{IT} は最大荷重 F_{max} および押し込みによる投影接触面積 A_p を用いて (1) の式により求めた。

$$H_{IT} = \frac{F_{\text{max}}}{A_p} \quad (1)$$

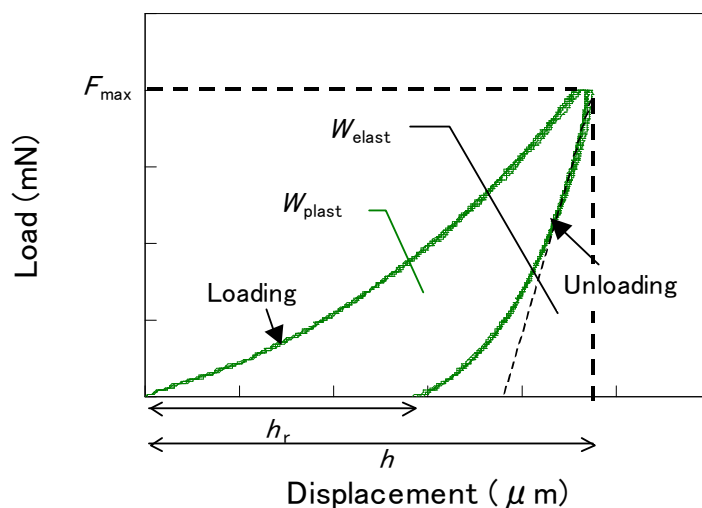
またインデンテーションにおける加重－抜重サイクルにおける押し込み仕事に対するヒステリシスロス（押し込み仕事に対する加重－抜重曲線に囲まれた面積の割合）を（2）式より求めた。

$$\text{ヒステリシスロス (\%)} = W_{\text{plast}} / (W_{\text{elast}} + W_{\text{plast}}) \quad (2)$$

ここで、はインデンテーションにおける塑性仕事は W_{plast} 、弾性仕事は W_{elast} である。求めたヒステリシスロス（押し込み仕事に対する加重－抜重曲線に囲まれた面積の割合）をコーティング膜の粘性によるエネルギー散逸度合の指標とした。



(a) Schematic representation of a section through an indentation.



(b) Schematic representation of load versus indenter displacement.

Fig. 2-4 Description of nano-indentation hardness test, F : applied load, h : indenter displacement, h_r : plastic deformation after load removal, W_{plast} : plastic work, W_{elast} : elastic work.

2.2.4 コーティング膜のトライボロジー特性評価

コーティング膜のトライボロジー特性はボールオンディスク型摩擦試験機（新東科学株式会社製トライボギアTYPE20改）を用いて評価した。Figure 2-5に摩擦試験機の概略図を示す。荷重 1 N、速度 4.4 m/min、試験温度 25 °C、相対湿度 70 %RH、摩擦時間 30 分の条件でφ 10 mm鋼球とゴム上に成膜したコーティング膜の摩擦特性を調べた。摩擦係数 μ は（2）式より求めた。

$$\mu = F/W \quad (2)$$

ここで F ：摩擦抵抗[N]、 W ：垂直荷重[N]である。

摩擦試験後の摺動面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）により観察した。SEM観察はキーエンス社製VE-7800を用い、1 kVの加速電圧条件で100倍と500倍の倍率で観察を行った。

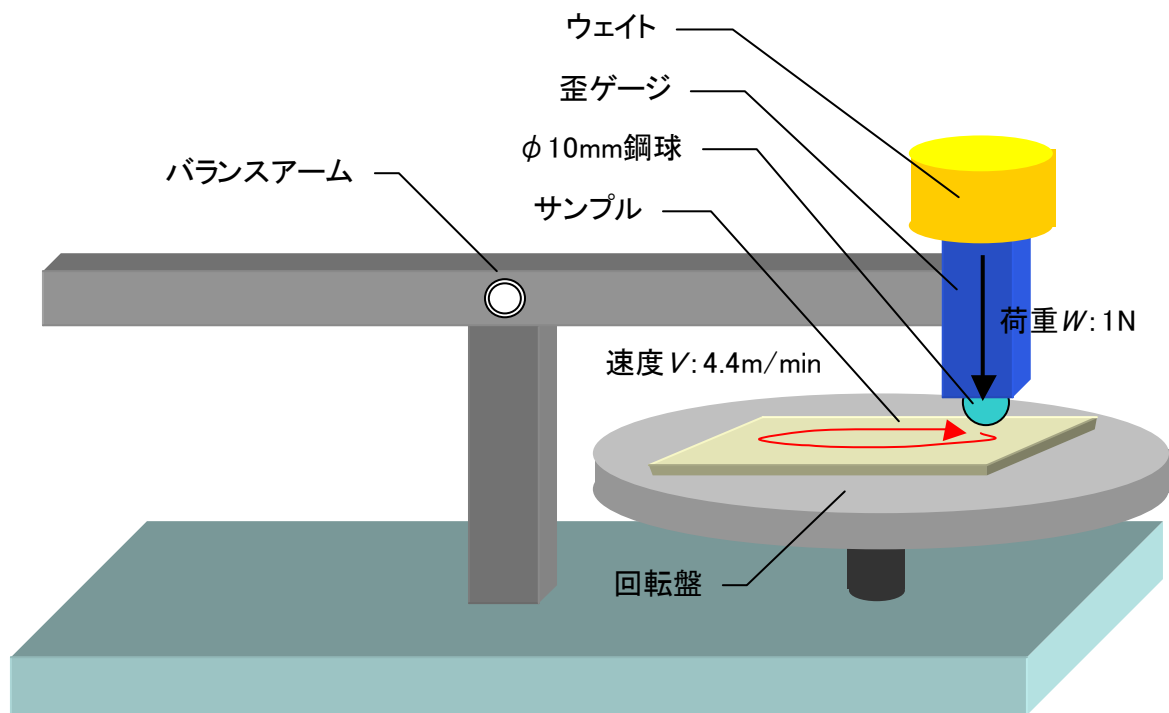


Fig. 2-5 Schematic illustration of Ball-on-disk type friction tester.

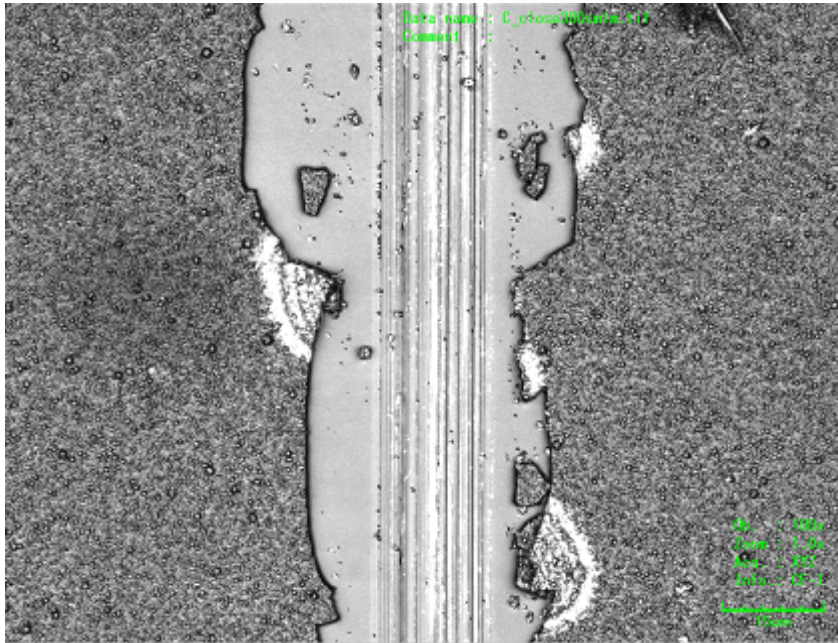
2.3 結果および考察

2.3.1 コーティング膜の表面状態と成膜速度

得られたコーティング膜の表面をステンレスナイフで引掻き、引掻き傷部位をCLSMで観察した。Figure 2-6 およびFig. 2-7にCLSM観察像および3D凹凸像を示す。半密閉雰囲気を得られたコーティング膜表面は全体的に凹凸が激しく微粒子や細孔で構成されているのが分かる。これに対し、開放雰囲気を得られたコーティング膜表面は滑らかである。また引掻き傷の状態は、半密閉雰囲気を得られたコーティング膜は破碎が生じており比較的脆い膜であることが伺えるが、開放雰囲気を得られたコーティング膜では引掻き傷の端部が盛り上がり粘性流動による変形が生じていると考えられる。このような差異から、両者のコーティング膜は組成と機械特性が大きく異なることが推測される。

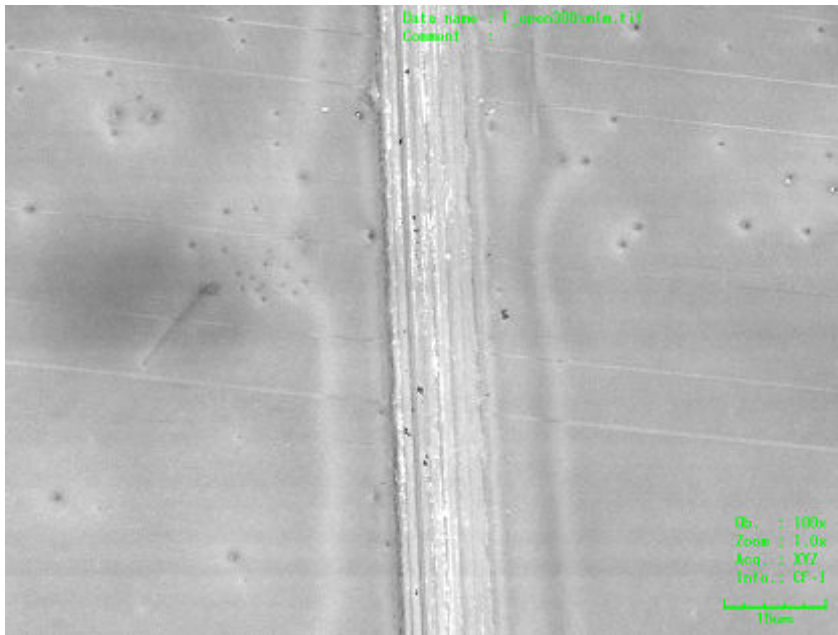
Figure 2-8にCLSMを用いて測定した表面粗さ（算術平均粗さ Ra ）の比較を示す。Figure 2-6 およびFig. 2-7で観察されたように、半密閉雰囲気を得られたコーティング膜のほうが表面粗さは大きいことが分かる。開放雰囲気を得られたコーティング膜の表面粗さはおよそ $0.02\ \mu\text{m}$ であり測定に用いた共焦点レーザー顕微鏡の検出限界（ $0.01\ \mu\text{m}$ ）に近い値である。

コーティング膜引掻き傷の段差から、コーティング膜厚を求めた。得られたコーティング膜厚と実際に要した成膜時間から成膜速度を求めた。得られた膜厚および成膜速度とアセチレン流量の関係をFig. 2-9に示す。半密閉雰囲気での成膜では成膜速度は $0.49\ \mu\text{m}/\text{min}$ であるのに対し、開放雰囲気の場合は $0.07\ \mu\text{m}/\text{min}$ であった。半密閉雰囲気の成膜速度は解放雰囲気の7倍早いことが明らかになった。実用化を考慮すると成膜速度は速いほうが好ましく、成膜部を部分的に半密閉状態にすることは技術的にそれほど困難ではないことから、半密閉雰囲気成膜のほうが実用化技術に向いていると言える。



膜厚 : 0.98 μ m
成膜時間 : 2min

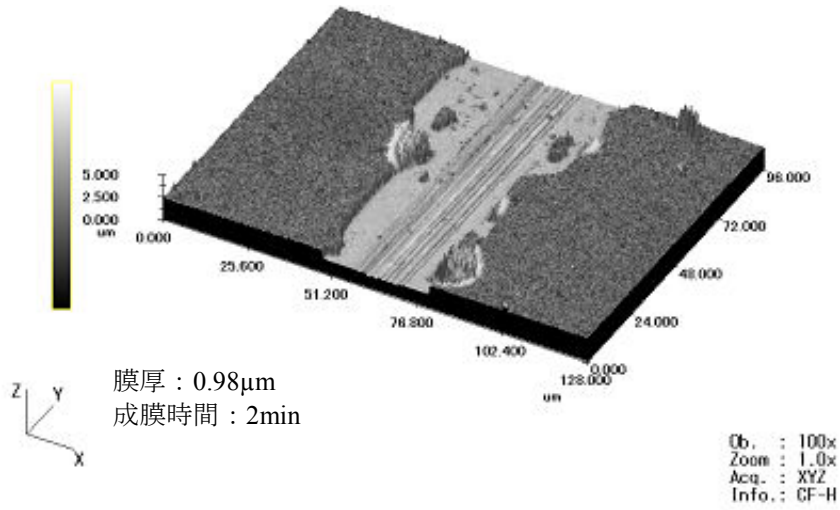
(a) Semi-closed



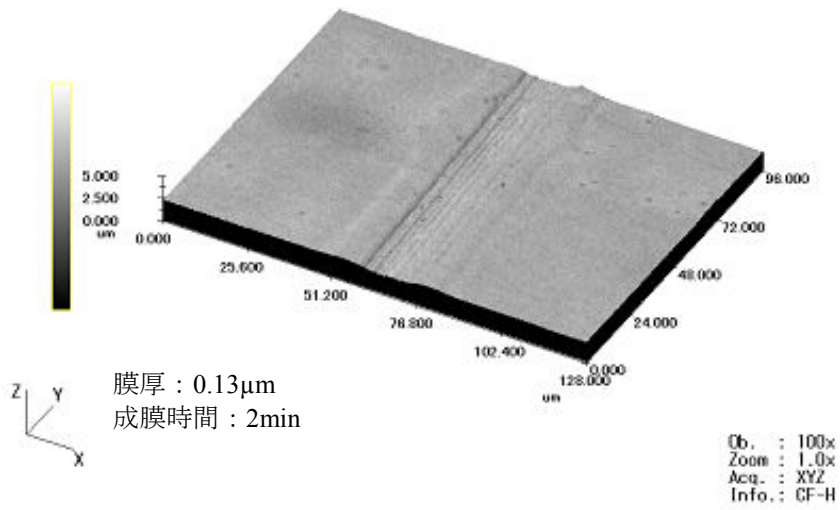
膜厚 : 0.13 μ m
成膜時間 : 2min

(b) Open

Fig. 2-6 CLSM 2D images of scratched coatings.



(a) Semi-closed



(b) Open

Fig. 2-7 CLSM 3D images of scratched coatings.

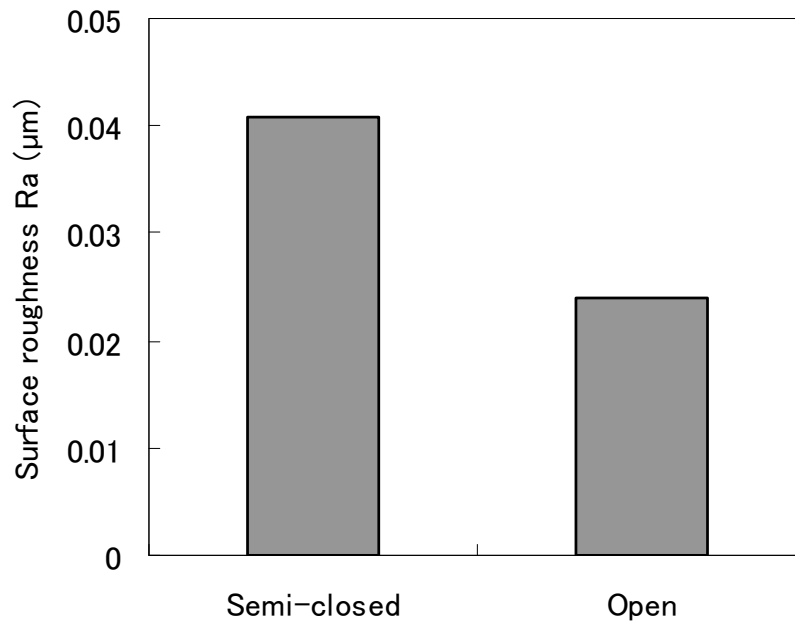


Fig. 2-8 Comparison of surface roughness.

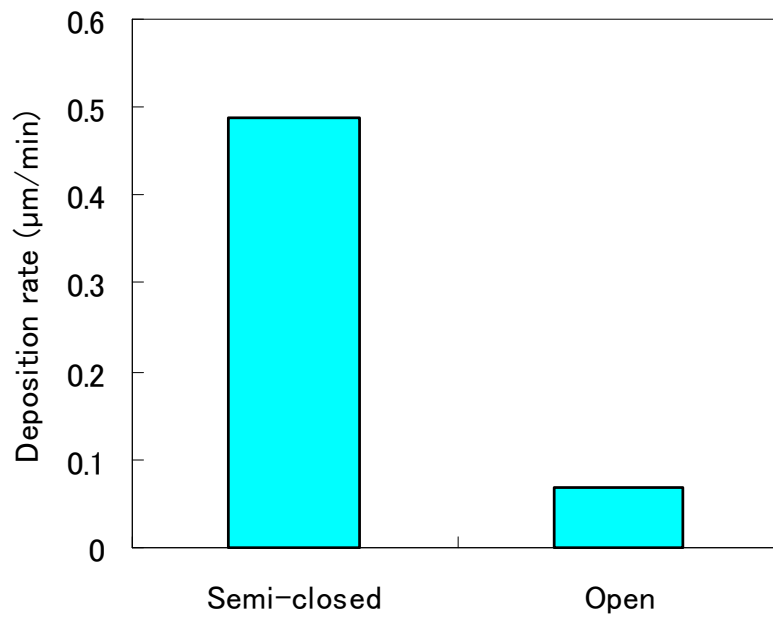


Fig. 2-9 Comparison of deposition rate.

2.3.2 コーティング膜の組成

異なる成膜雰囲気を得られたコーティング膜表面のFTIRスペクトルをFig. 2-10に示す。両方のスペクトルで $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ のC-H結合に起因する吸収ピークと 1700 cm^{-1} 付近のカルボニル結合に起因する吸収ピークが見られた。また 3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が見られることから、水酸基の存在が確認できる。これら以外は特徴的な吸収ピークは見られず、コーティング膜は炭素、酸素、水素で構成されていると推測される。しかしながら開放雰囲気で得られたコーティング膜のほうが水酸基由来の吸収とカルボニル由来の吸収のピーク強度が大きい。このことから、開放雰囲気で成膜するとコーティング膜中の酸素含有構造が増加すると言える。

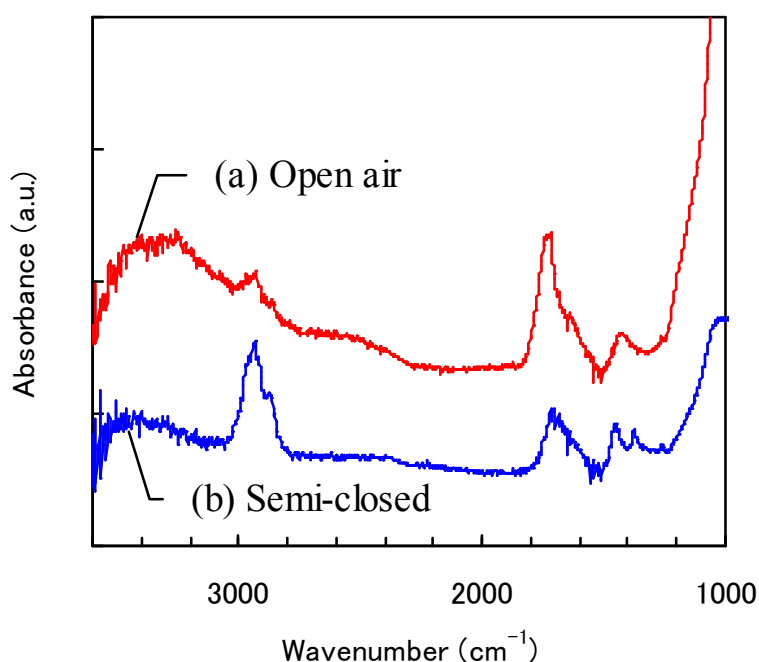


Fig. 2-10 FTIR spectra of coatings obtained in different deposition atmosphere.

そこでコーティング膜に取り込まれた酸素量を、XPSにより確認した。Figure 2-11 に異なる成膜雰囲気で得られたコーティング膜のXPSスペクトルを示す。O1sピーク強度は開放雰囲気で得られたコーティング膜のほうが明らかに強いのが分かる。そこで、XPSナローズキャンによりコーティング膜中の酸素含有量を求めた。得られた酸素含有量の比較をFig. 2-12 に示す。半密閉雰囲気で得られたコーティング膜は 10 atm%程度の酸素含有量であるのに対し、開放雰囲気で得られたコーティング膜は酸素含有量が大幅に増加しており、その量はおよそ 38 atm%にまで達することが分かった。この結果から開放雰囲気で成膜するとコーティング膜中に多くの酸素が取り込まれることが分かった。

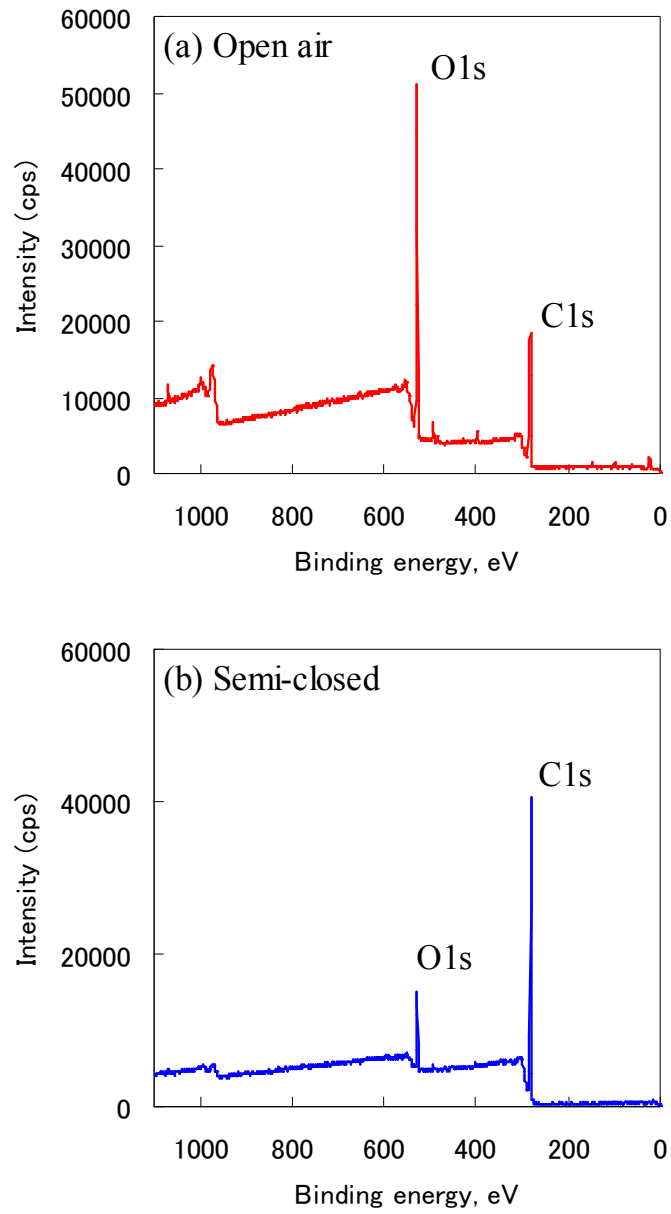


Fig. 2-11 XPS spectra of coatings obtained in different deposition atmosphere.

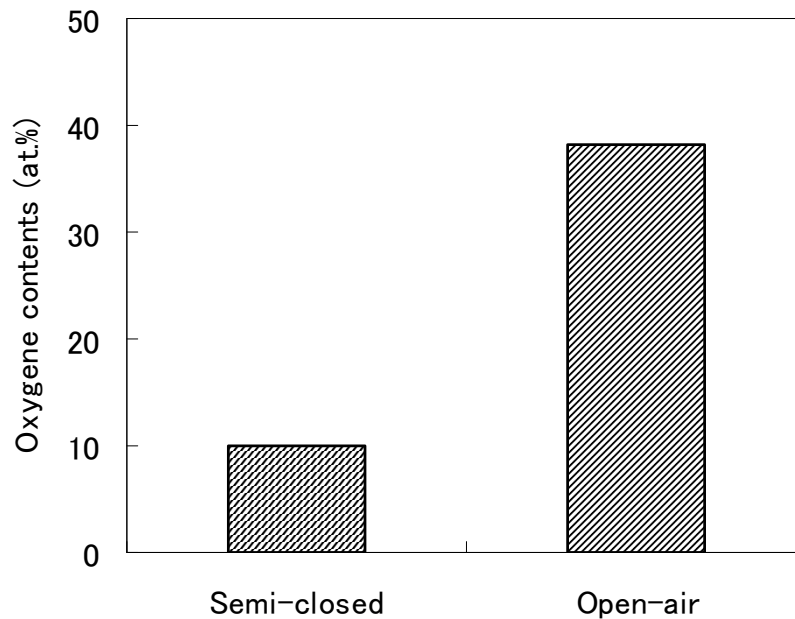


Fig. 2-12 Comparison of oxygen content.

そこで次に酸素と炭素の化学結合状態を確認するために、XPSナローズキャンで得られたC1sピークの波形分離を行った。Figure 2-13 に異なる成膜雰囲気を得られたコーティング膜のC1sピーク分離結果を示す。半密閉雰囲気を得られたコーティング膜のC1sピークはシャープな形状をしており、炭素と酸素の結合に由来する成分はわずかであることが分かった。これに対し開放雰囲気を得られたコーティング膜のC1sピークは高結合エネルギー側に広がったピーク形状を示しており、波形分離の結果からC-O、C=O、COOといった炭素と酸素の結合状態が多く存在することが確認できた。この結果は先に示したFTIRの結果と一致する。これらの結果から、開放雰囲気中の成膜ではプラズマにより活性化されたアセチレンと雰囲気空気中の酸素が反応し、酸素と結合した炭素を多く含んだコーティング膜となることが明らかになった。また半密閉雰囲気を得られるコーティング膜は主に炭素、酸素、水素から構成されていることからアモルファスカーボンであると推測される。

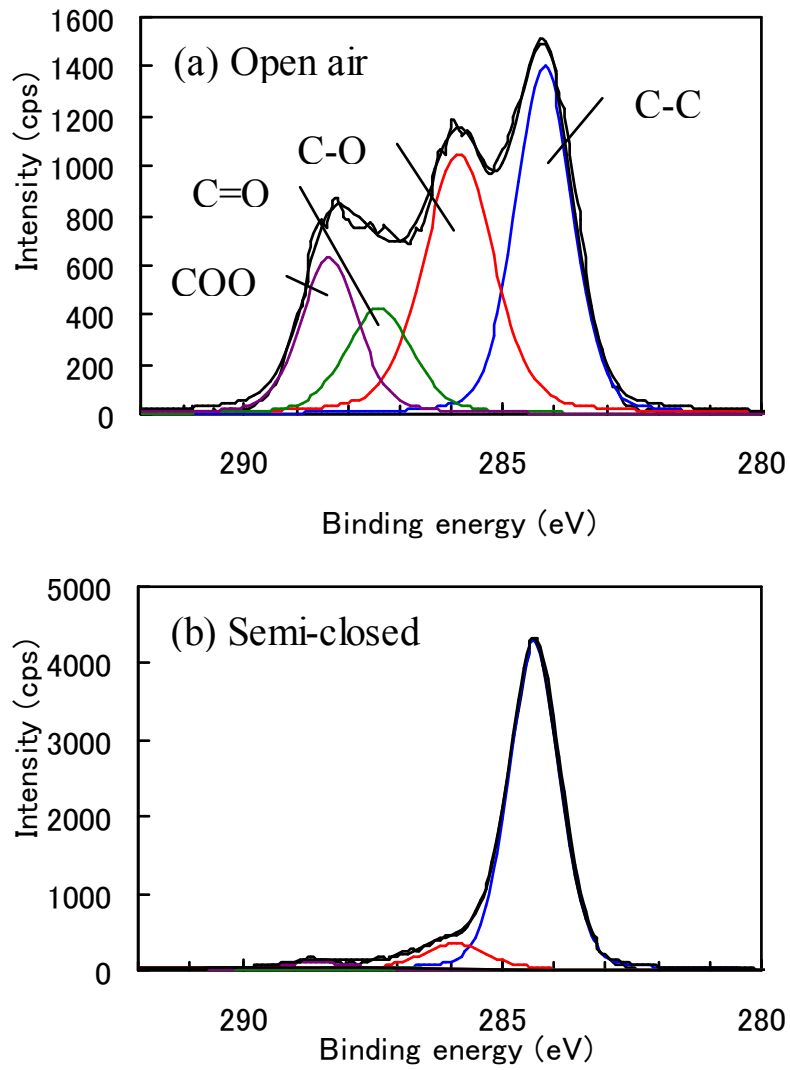


Fig. 2-13 Comparison of C1s spectra.

そこで、XRDを用いてコーティング膜中の結晶構造の有無を確認した。Figure 2-14 に半密閉雰囲気を得られたコーティング膜のX線回折パターンを示す。得られた回折パターンはアモルファス構造に基づくブロードなピークのみを示しており、結晶構造に起因する回折ピークは見られなかった。このことから、半密閉雰囲気を得られたコーティング膜は水素化アモルファスカーボン (a-C:H) と考えられる。

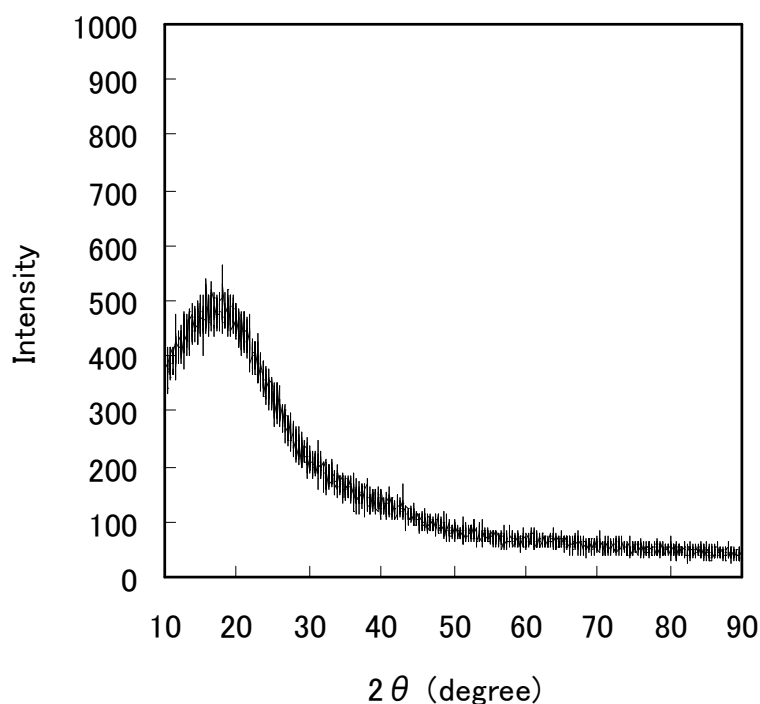


Fig. 2-14 X-Ray diffraction pattern of coating deposited in semi-closed atmosphere.

Figure 2-15 に異なる成膜雰囲気を得られたコーティング膜のラマンスペクトルを示す。半密閉雰囲気を得られたコーティング膜では sp^2 炭素同士の結合における伸縮振動に起因するGバンドが 1600 cm^{-1} 付近にわずかに見られたが、 1350 cm^{-1} 付近のDバンドは確認できなかった。Gバンドはグラファイト構造以外に、鎖状に連なった sp^2 炭素同士の結合によってもピークを示す[5]。一方、 1350 cm^{-1} 付近に現れるDバンドはグラファイト構造六員環のブレッシングモードによる。Gバンドのみが見られたことから、半密閉雰囲気を得られたコーティング膜は明瞭なグラファイト構造を持たず、鎖状炭化水素のネットワークから成るポリマーライクなアモルファスカーボンと考えられる。開放雰囲気を得られたコーティング膜についてはいかなるピークも観察されなかった。ま

た、どちらのコーティング膜も高いベースライン強度を示している。アモルファスカーボンのラマン分析において、ベースラインの強度とアモルファスカーボン中の炭素と結合した水素量に正の相関があることが多くの研究者により明らかにされている[28,31-32]。特に比較的水素量が多いa-C:Hでは、高いベースラインのためにアモルファスカーボンで特徴的なピークであるGバンドやDバンドが見られないことが知られている[32]。本実験において半密閉雰囲気を得られたコーティング膜のラマンスペクトルは、典型的な高水素含有量a-C:Hのスペクトルと言える。つまり半密閉雰囲気を得られたコーティング膜は水素を多く含んでいると推測される。そこでGD-OESにより半密閉雰囲気を得られたコーティング膜の水素含有量を測定した。その結果、水素含有量は45 atm%であることが分かった。アモルファスカーボンの水素含有量は最も多いもので50 atm%程度であることから[32]、本実験で得られた水素含有量はa-C:H膜としても高い値と言える。これらの結果から、半密閉雰囲気を得られたコーティング膜は、RobertsonとFerrariらが提唱したアモルファスカーボンの三元状態図 (Fig. 1-1-5) におけるポリマーライク水素化アモルファスカーボン (HC polymers) に相当すると考えられる。

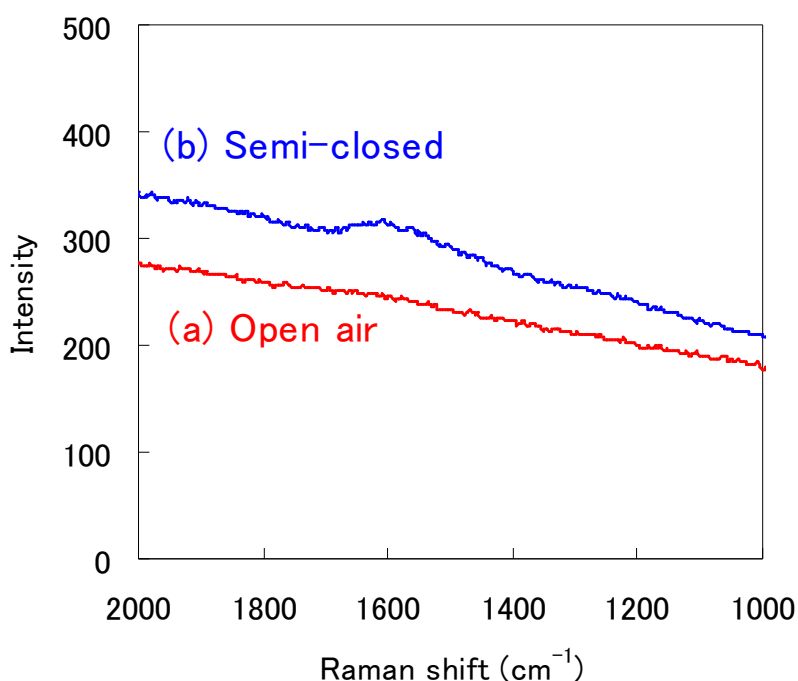


Fig. 2-15 Raman spectra of coatings obtained in different deposition atmosphere.

成膜雰囲気の違いによりコーティング膜の化学構造に大きな差が生じていることが明らかとなったが、このことはコーティング膜の機械的特性にも影響を与えていると考えられる。Figure 2-16にそれぞれのコーティング膜のインデンテーションカーブを示す。これを見ると成膜雰囲気の違いによりコーティング膜の機械的特性が異なっていることが分かる。インデンテーションにより得られた表面硬さおよびヒステリシスロスの比較をFig. 2-17に示す。半密閉雰囲気で得られたコーティング膜のほうが硬く、その値は1.3 GPaであった。これは従来のいわゆるDLCの硬さよりも一桁小さい値であり、アモルファスカーボンとしては非常に表面硬さが低いと言える。またヒステリシスロスについては、開放雰囲気で得られたコーティング膜で92%と高い値を示した。このようなコーティング膜の硬さや粘性の差は、トライボロジー特性にも大きな影響を与えらる。

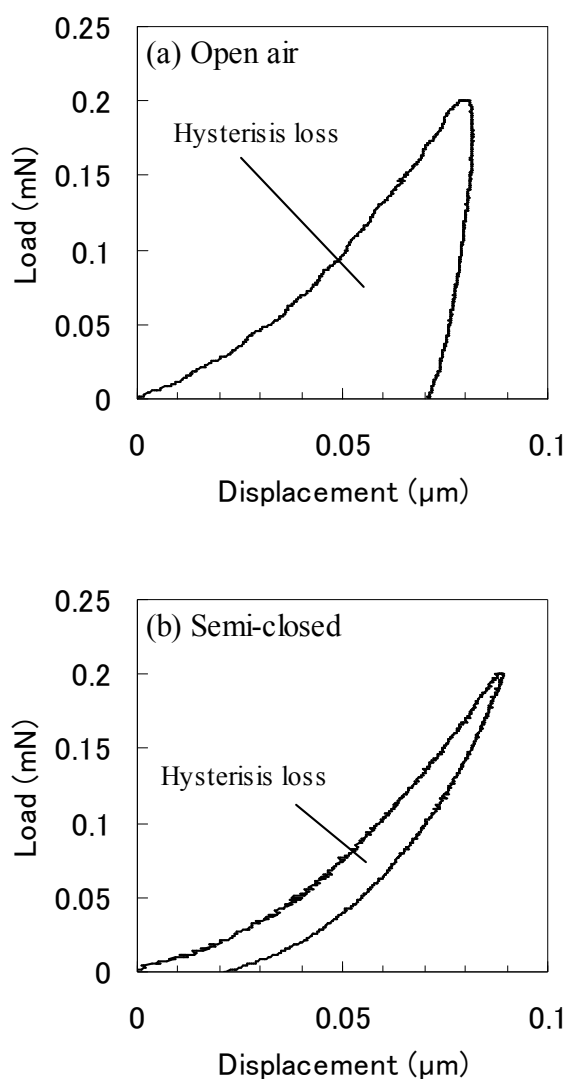


Fig. 2-16 Comparison of indentation curves.

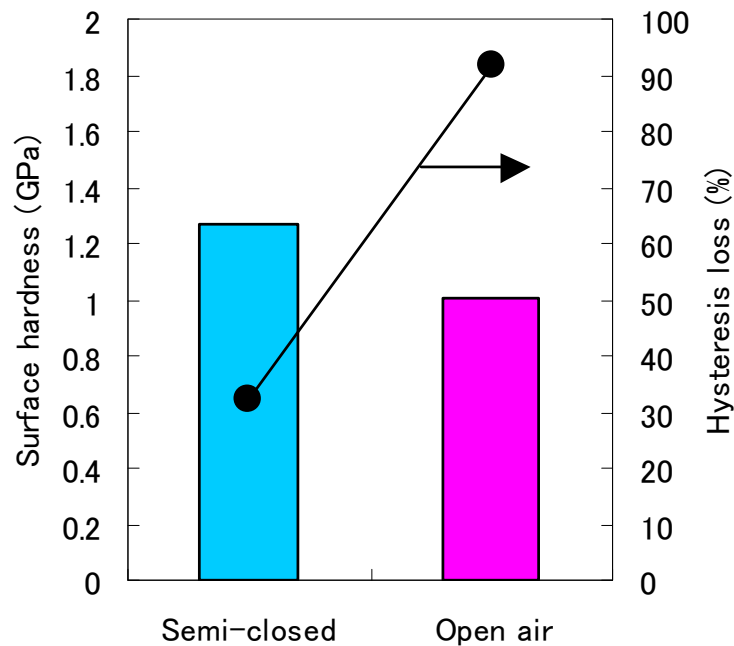


Fig. 2-17 Comparison of surface hardness and hysteresis loss.

2.3.3 コーティング膜のトライボロジー特性

ボールオンディスク摩擦試験での未処理のゴム基材、開放雰囲気および半密閉雰囲気で成膜したコーティング膜の摩擦係数変化をFig. 2-18 に示す。成膜されたゴムは、成膜雰囲気の如何に関わらず摩擦低減効果を示すことが分かった。とりわけ半密閉雰囲気で成膜したコーティング膜は、摩擦開始直後から試験終了まで終始 0.12 程度の低い摩擦係数を安定して示した。このような安定した摩擦挙動はコーティング膜の剥離や摩耗に至っていない状況を示唆している。一方、開放雰囲気で成膜したコーティング膜は未処理基材よりは摩擦係数が低いものの、摩擦距離の増加に伴い徐々に摩擦係数が増加する傾向を示した。このような摩擦挙動から、摩擦試験中にコーティング膜の剥離や摩耗が徐々に起きていたと考えられる。

そこで、摩擦試験後のしゅう動面をSEMにより観察した。Figure 2-19 にしゅう動面のSEM写真を示す。未処理基材ではゴム材料の摩耗に特有なアブレーションパターン[33]を伴う激しい摩耗が

見られた。開放雰囲気成膜したコーティング膜ではしゅう動面に筋状の摩耗痕やコロ状摩耗粉が見られた。しかしながら半密閉雰囲気成膜したコーティング膜ではしゅう動によるいかなる損傷も見られなかった。

これらの結果から、成膜雰囲気の違いはコーティング膜のトライボロジー特性に大きな影響を与えることが判明した。また、酸素を排除した半密閉雰囲気成膜することでより低い摩擦係数と優れた耐摩耗性を示すa-C:Hコーティング膜が得られることが明らかとなった。

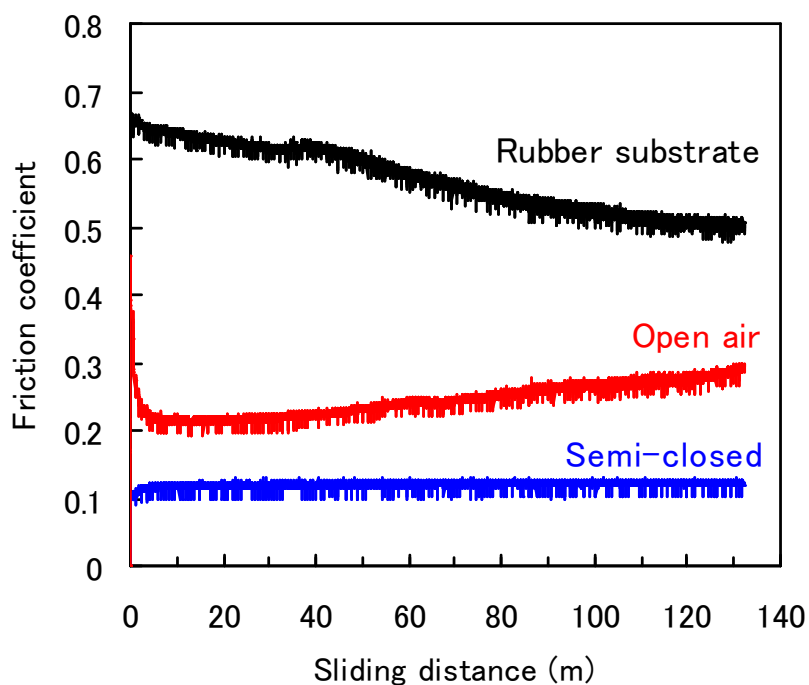


Fig. 2-18 Variation of friction coefficients of coatings deposited on rubber sheet.

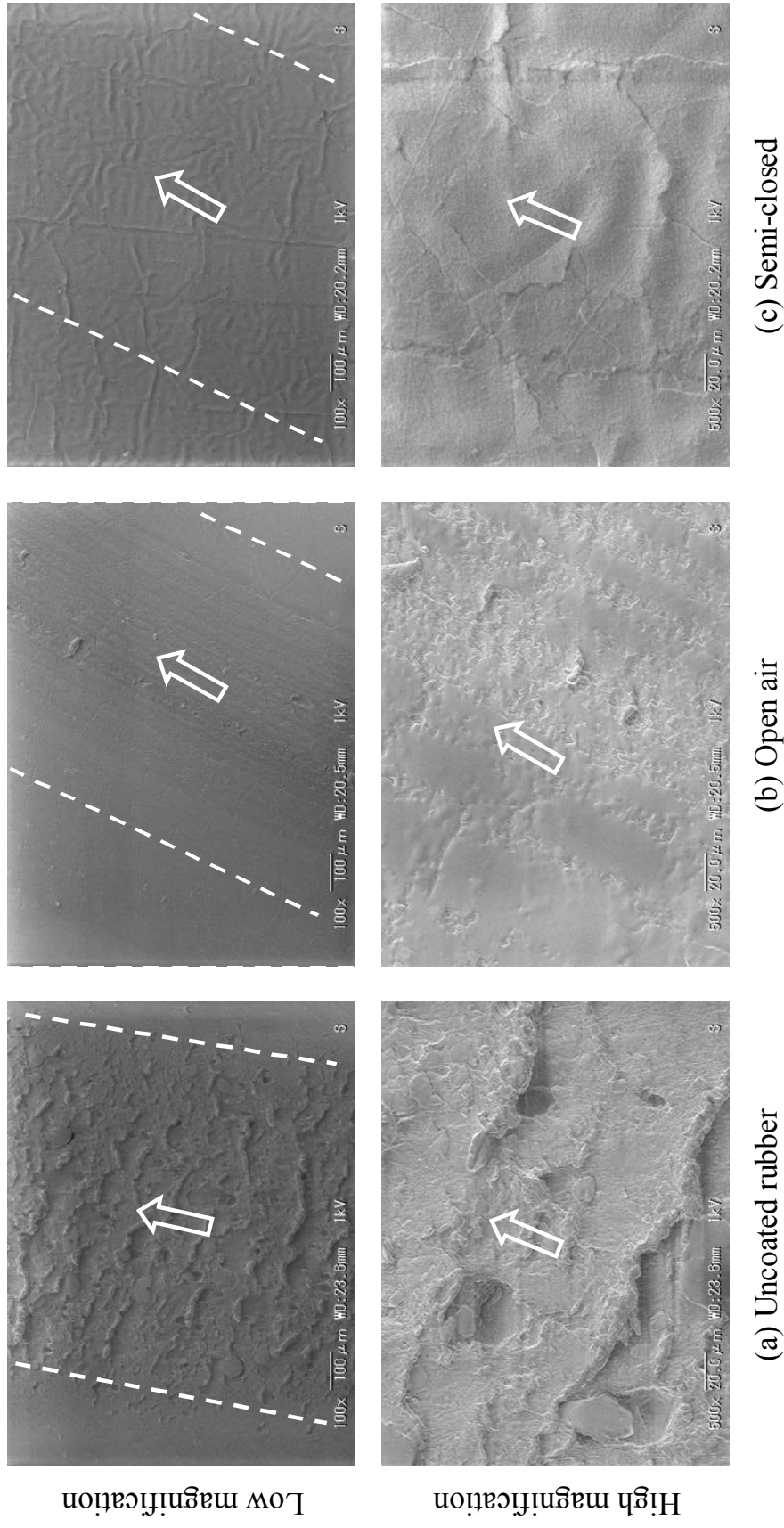


Fig. 2-19 SEM images of wear track after friction measurement. Areas between both broken lines and arrows represent wear track and sliding direction, respectively.

2.4 結論

本実験では、黒田らが開発した大気圧低温プラズマトーチ（CAPPLAT）を用いて成膜雰囲気を制御したアモルファスカーボン成膜手法を検討した。コーティング膜の特性に対する成膜雰囲気の影響を確認したところ、以下のような結論を得た。

- (1) 開放雰囲気で成膜すると、得られるコーティング膜の組成は炭素と酸素の結合が多くなる。一方、半密閉雰囲気で成膜すると、主に炭素と水素で構成されたポリマーライクな水素化アモルファスカーボン膜が得られる。
- (2) 空気を排除した半密閉雰囲気では $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度が得られるが、開放雰囲気での成膜速度はその $1/7$ にまで低下する。
- (3) 開放雰囲気で得られたコーティング膜の表面硬さは低く、ヒステリシスロスは大きくなる。
- (4) 半密閉雰囲気で水素化アモルファスカーボンを成膜したゴム基材は、安定した低摩擦と優れた耐摩耗性が得られる。

これらの結果から、大気圧低温プラズマトーチCAPPLATを用いて周辺空気の混入を防いだ雰囲気で成膜する手法により、摩擦摩耗低減に有用な水素化アモルファスカーボン膜をゴム表面に成膜することが可能となった。

以降の実験は、本実験により確立した半密閉雰囲気でのアモルファスカーボン成膜手法を基本条件とした。

またこれ以降、CAPPLATによりアセチレン前駆体から得られる主に炭素と水素および数%程度の酸素や窒素から成る固体薄膜を“水素化アモルファスカーボン膜 (a-C:H)” と定義し、軟質重合体や油状薄膜を含む様々な状態の薄膜を“コーティング膜” と定義する。

参考文献

- [1] J. Robertson, *Progress in Solid State Chemistry*, **21** (1991) 199
- [2] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.*, **50** (1992) 185
- [3] A.H. Lettington, *Carbon*, **36** (1998) 555
- [4] A. Grill, *Diam. Rel. Mater.*, **8** (1999) 428
- [5] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R.*, **37** (2002) 129
- [6] 中東孝浩, 表面技術, **58** (2007) 582
- [7] C. Donnet, J. Fontaine, T. Le Mogne, M. Belin, C. Heau, J.P. Terrat, F. Vaux, G. Pont, *Surf. Coat. Technol.* **120** (1999) 548
- [8] A. Erdemir, O.L. Eryilmaz, I.B. Nilufer, G.R. Fenske, *Surf. Coat. Technol.* **133** (2000) 448
- [9] J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill, T. LeMogne, *Surf. Coat. Technol.* **146** (2001) 286
- [10] A. Erdemir, *Surf. Coat. Technol.* **146** (2001) 292
- [11] A. Erdemir, C. Donnet, *J.Phys.D Appl.Phys.*, **39** (2006) R311
- [12] C. Donnet, A. Erdemir, Springer Science + Business Media, LLC, (2008) 141
- [13] T. Nakahigashi, Y. Tanaka, K. Miyake, H. Oohara, *Tribology International*, **37** (2004) 907
- [14] A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe, T. Suzuki, *Thin Solid Films*, **494** (2006) 84
- [15] C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari, *Materials Today*, **10** (2007) 44
- [16] R. Asakawa, S. Nagashima, Y. Nakamura, T. Hasebe, T. Suzuki, A. Hotta, *Surf. Coat. Technol.*, **206** (2011) 676
- [17] H. Kodama, M. Nakaya, A. Shirakura, A. Hotta, T. Hasebe, T. Suzuki, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **16** (2006) 107
- [18] T. Hasebe, A. Hotta, H. Kodama, A. Kamijo, K. Takahashi, T. Suzuki, *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **17** (2007) 263
- [19] A.M. Ladwig, R.D. Koch, E.G. Wenski, R.F. Hicks, *Diam. Rel. Mater.*, **18** (2009) 1129
- [20] T. Suzuki, H. Kodama, *Diam. Rel. Mater.*, **18** (2009) 990
- [21] T. Sakata, H. Kodama, H. Hayashi, T. Shimo, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.*, **205** (2010) S414
- [22] Y.kondo, T. Saito, T. Terazawa, M. Saito, N. Ohtake, *J. Jour. Appl. Phys.*, **44** (2005) 1573
- [23] T.P. Kasih, S. Kuroda, H. Kubota, *Plasma Processes and Polymers*, **4** (2007) 648
- [24] T. P. Kashi, S. Kuroda, H. Kubota, *Chem. Vap. Deposition*, **13** (2007) 169
- [25] 池田優, 七五三木喬, 黒田真一、高子論文集, **16** (2009) 97
- [26] P. Chapon, *HORIBA Technical Reports*, **27** (2003) 38
- [27] T. Nelis, *Applied Spectroscopy Reviews*, **41** (2006) 227
- [28] 三浦健一, 中村守正, 表面技術, **59** (2008) 203
- [29] “国際標準化アクションプラン 2010”, 日本工業標準調査会 (2010)

[30] 齋藤秀俊, 表面科学, **58** (2007) 562

[31] 上山道也, トライボロジスト, **45** (2000) 191

[32] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C.Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, *Diam. Rel. Materials*, **14** (2005) 1098

[33] Y. Fukahori, *Wear*, **171** (1994) 195

第3章 成膜条件がアモルファスカーボン膜組成に与える影響

3.1 緒言

第2章において、大気圧低温プラズマトーチCAPPLATを用いた新しい水素化アモルファスカーボン(a-C:H)成膜手法を確立した。またこのa-C:H膜をゴム表面に成膜することで、高摩擦材であるゴム材料のトライボロジー特性が向上することを見出した。この技術を実用化させるためには、様々な成膜条件とa-C:H膜特性の関係を把握し、必要とするa-C:H膜特性を制御できなければならない。従来の真空プロセスによるアモルファスカーボン成膜において、様々な成膜装置の開発はもとより、ガス条件や電源条件、成膜温度など成膜条件とアモルファスカーボン膜特性の関係性について多くの研究が行われている[1-3]。このことによって様々な機能向上や生産性の向上が実現されて、近年のアモルファスカーボン応用拡大につながっている。大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜技術についても、成膜条件とアモルファスカーボン膜の特性との関係を把握することが最も重要な検討項目であることは、過去の事例からも明白である。

そこで本章の研究目的は、CAPPLATによるa-C:H成膜技術における成膜条件とa-C:H膜組成の相関を明らかにすることとした。具体的には、成膜雰囲気への酸素添加、ワーキングガスへの窒素添加、前駆体供給量および前駆体種類が得られるコーティング膜の組成に与える影響を明らかにすることを目的とする。

3.2 成膜部への酸素混入の影響

第2章において、CAPPLATによるa-C:H成膜で成膜雰囲気への空気の混入を防ぐことの重要性が確認された。空気混入を防ぐ方法として半密閉雰囲気での成膜を提案したが、空気がa-C:H成膜を阻害する理由は明らかでない。空気混入による成膜阻害について、空気中の酸素が最大の阻害要因と推測される。

そこで本実験では成膜部への酸素混入の影響を明らかにすることで、半密閉成膜雰囲気が必要である理由を明らかにすることを目的とする。

3.2.1 実験

3.2.1.1 基材

本実験ではガラス基材を用いた。基材の詳細は2.2.1に準じた。

3.2.1.2 コーティング膜の作製

Figure 3-2-1に本実験で用いた大気圧低温プラズマCVD装置を示す。装置は大気圧低温プラズマ

トーチ (CAPPLAT) と高周波パルス電源、ガス供給装置で構成されており、成膜部に酸素を任意の流量で導入できる構造となっている。なお、酸素をアルゴンと混合してトーチ上部から導入すると、酸素の強いクエンチ効果によりアルゴンプラズマが生成しないため、酸素をアルゴンプラズマ流中に直接導入する方法を採用した。Figure 3-2-2 にCAPPLATの詳細図を示す。プラズマトーチの電極構造は2.2.2 で示した構造と同じであるが、プラズマ吐出部のシリコンカバーに2本のガラスキャピラリーチューブを水平に挿入しており、これらを通じてアセチレンと酸素をそれぞれ導入した。酸素の影響を確認するために、異なる流量 (0.1、0.3、0.5 L/min) で酸素を導入した。アルゴンワーキングガスはトーチ上部から 6 L/minの流量で流し、原料のアセチレンガスは、ガラスキャピラリーチューブから 0.3 L/minの流量で導入した。そのほかの成膜条件は 2.2.2 に準じた。

3.2.1.3 コーティング膜の分析

得られたコーティング膜の膜厚と表面粗さは、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて測定した。コーティング膜の組成は、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、ラマン散乱分光法およびX線光電子分光法 (XPS) により分析した。また、表面硬さはナノインデンテーション法により測定した。それぞれの測定方法は 2.2.3 に準じた。

3.2.1.4 成膜挙動の確認

成膜中に生成した活性種を発光分光分析 (Optical emission spectrometry, OES) により分析した。装置は浜松ホトニクス社製マルチバンドプラズマプロセスモニターC7460 を用いた。Figure 3-2-3 に示すように、プローブ位置はトーチ端面から 5mm下流でプラズマ流の中心から 30mmの距離に設置した。露光時間 0.1sec、アベレージング 10、アンプゲイン 1 の条件で1回の測定につき5秒間、波長範囲 300~950 nmの発光スペクトル測定を行った。

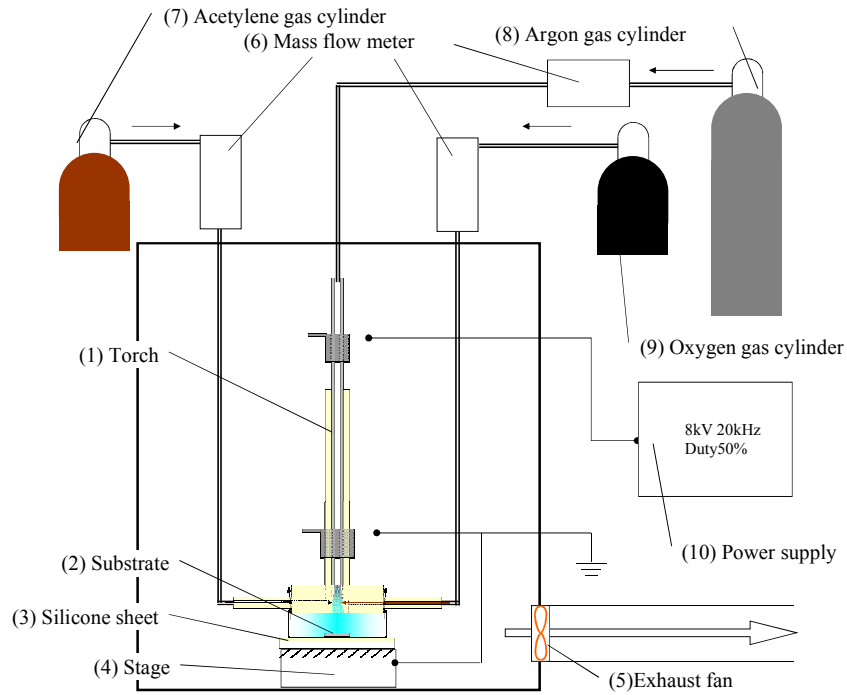


Fig. 3-2-1 Equipment used for plasma-enhanced CVD; (1)torch (CAPPLAT), (2)substrate, (3)silicone sheet, (4)stage, (5)exhaust fan, (6)mass flow meter, (7)acetylene gas cylinder, (8)argon gas cylinder, (9)oxygen gas cylinder, (10) power supply

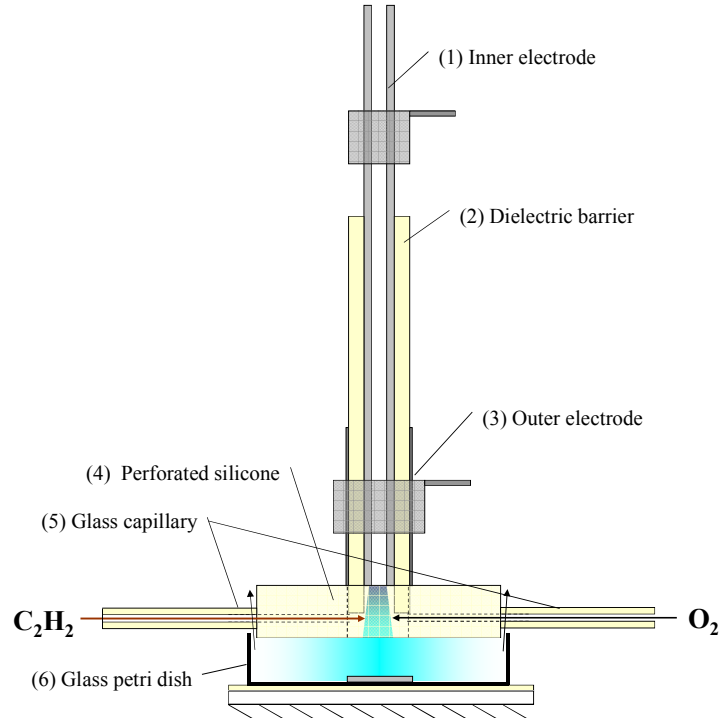


Fig. 3-2-2 Detail structure of CAPPLAT; (1)inner electrode, (2)outer electrode, (3)dielectric barrier, (4)perforated silicone stopper, (5)capillary tube, (6)glass petri dish

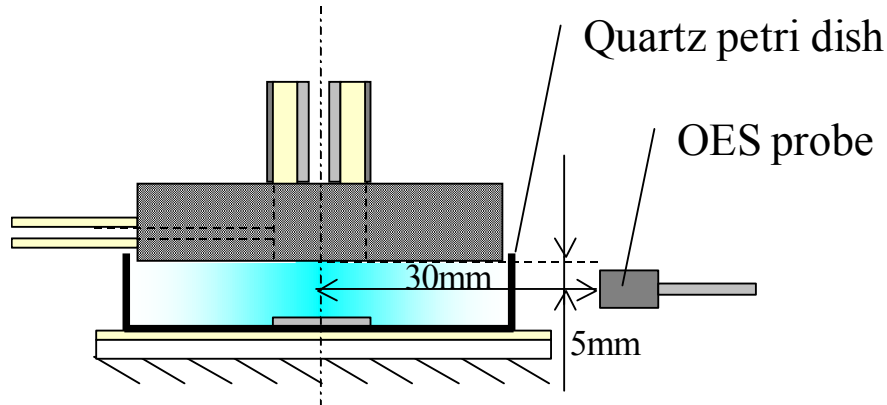


Fig. 3-2-3 Detail structure of OES measurement setup.

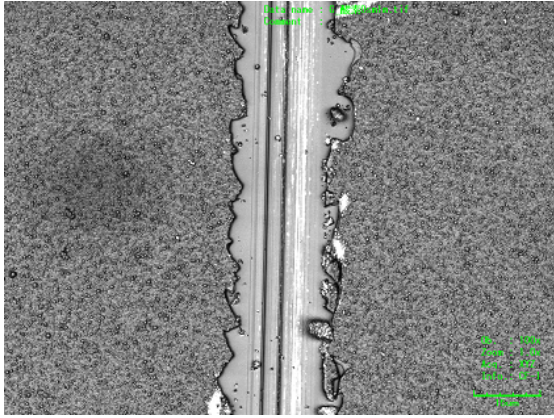
3.2.2 結果および考察

3.2.2.1 コーティング膜の表面状態と成膜速度

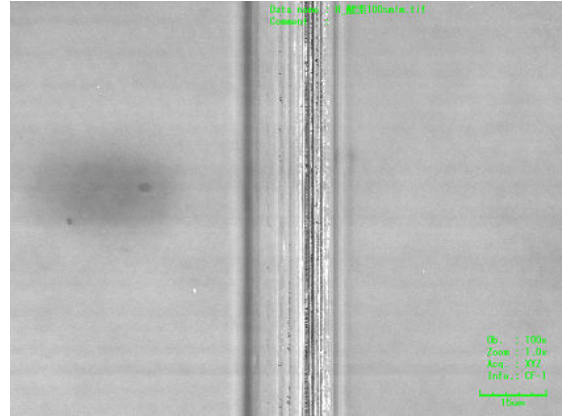
本実験においてすべての条件において、基材上に薄膜が得られた。得られたコーティング膜表面をステンレスナイフで引掻き、引掻き傷部位をCLSMで観察した。Figure 3-2-4 およびFig. 3-2-5にCLSM観察像および3D凹凸像を示す。成膜部に酸素を添加しない場合、得られるコーティング膜の表面は粗く、微粒子や細孔で構成されている様子が確認できた。一方で、酸素を添加すると表面は非常に滑らかな状態となった。

Figure 3-2-6にCLSMを用いて測定した表面粗さ(算術平均粗さ Ra)と酸素添加量の関係を示す。成膜部に酸素を添加しない場合、表面粗さは $0.036\ \mu\text{m}$ であるが、酸素を添加すると表面粗さは $0.02\ \mu\text{m}$ 以下にまで小さくなった。この傾向は第2章で述べた半密閉雰囲気と開放雰囲気での表面粗さの差にはほぼ一致している。成膜部への酸素添加の有無と成膜雰囲気の違いについてCLSM観察像を比べても、それぞれの特徴は一致している。酸素を添加した条件で得られるコーティング膜の引掻き傷端部は粘性流動によるとみられる盛り上がりを示していることから、粘性が強い特性と推測される。

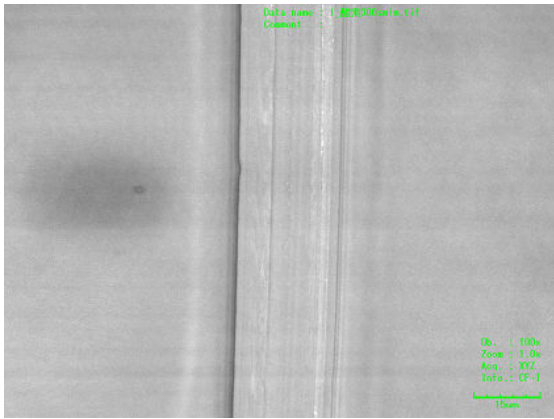
引掻き傷の段差から膜厚を求め、得られた膜厚と実際に要した成膜時間から成膜速度を求めた。Figure 3-2-7に得られた成膜速度と酸素添加量の関係を示す。なお、あわせて半密閉雰囲気および開放雰囲気での成膜速度も図中に示した。酸素流量の増加に伴い成膜速度がリニアに低下するのが分かる。この結果から、成膜雰囲気中の酸素は成膜速度を低下させる効果があると言える。



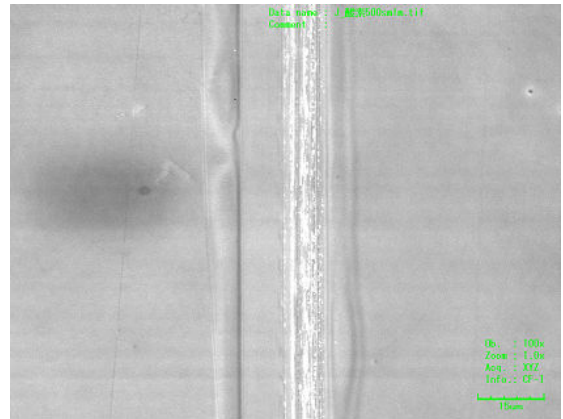
(a) O₂: none



(b) O₂: 0.1L/min



(c) O₂: 0.3L/min



(d) O₂: 0.5L/min

Fig. 3-2-4 CLSM 2D images of scratched coatings.

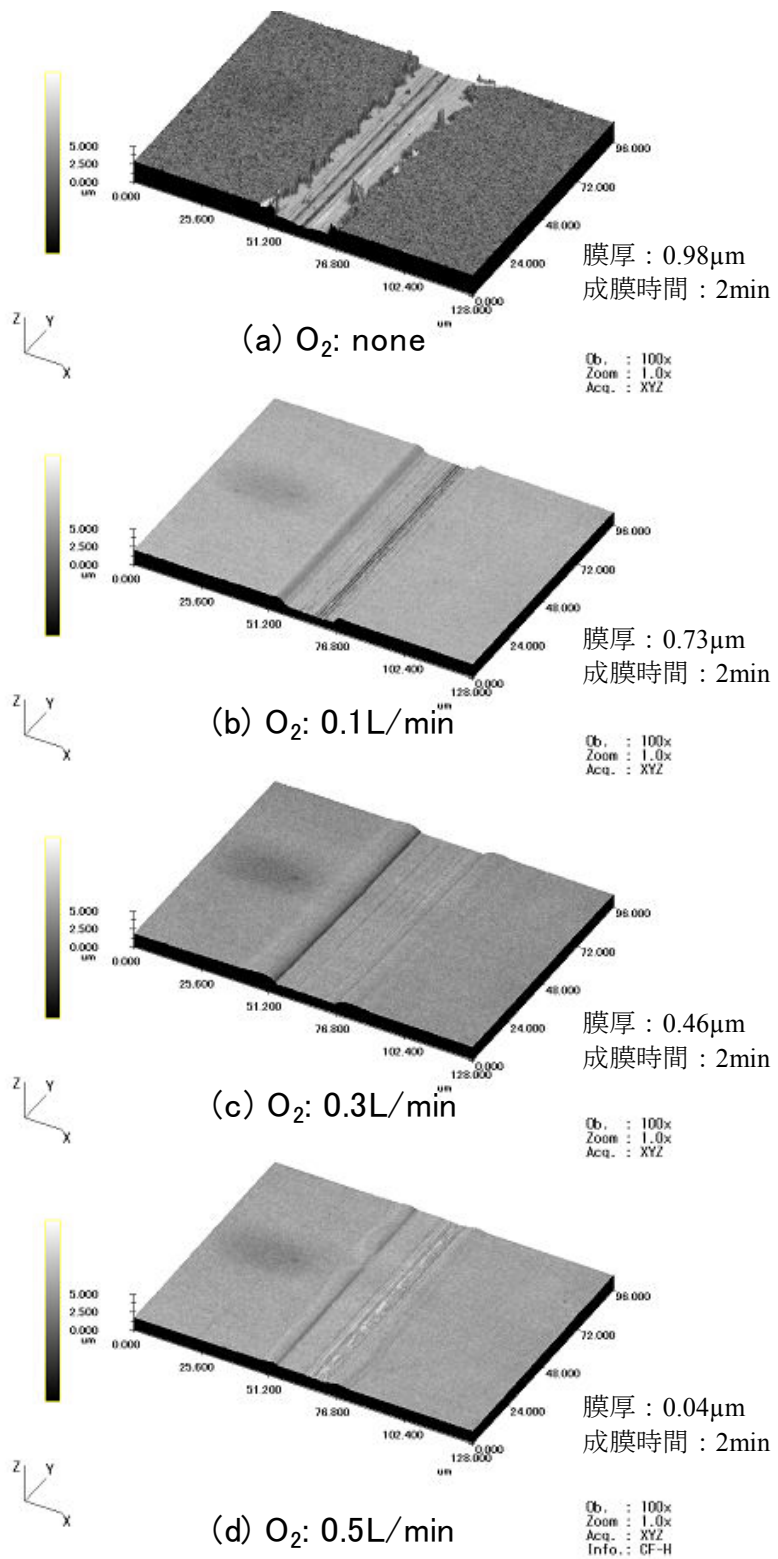


Fig. 3-2-5 CLSM 3D images of scratched coatings.

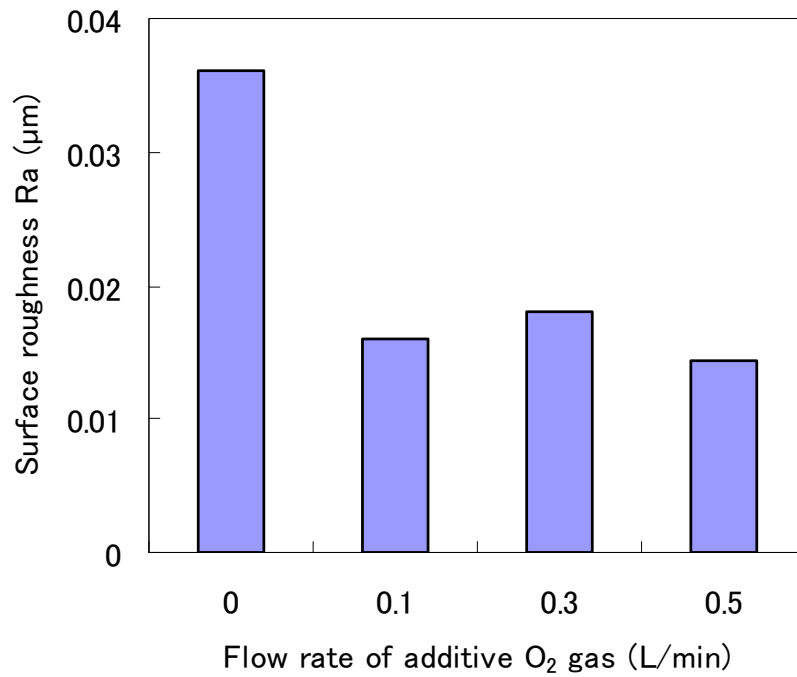


Fig. 3-2-6 Variation of surface roughness with flow rate of additive oxygen gas.

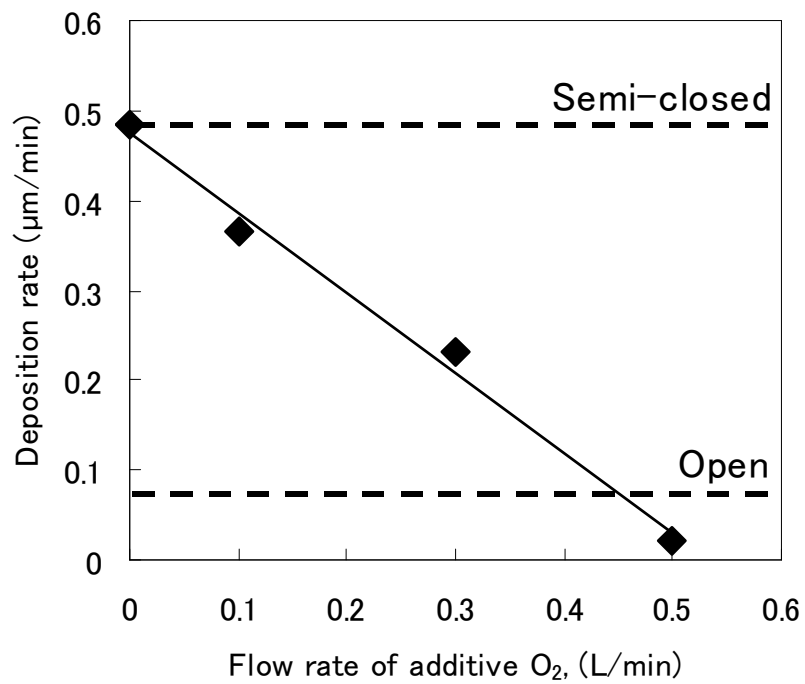


Fig. 3-2-7 Relationship between deposition rate and flow rate of additive oxygen gas.

3.2.2.2 コーティング膜の組成

第2章で述べた成膜雰囲気の違いによるコーティング膜組成の変化から成膜部に存在する酸素がコーティング膜の組成に影響を与えると考えた。そこでコーティング組成に対する成膜部への酸素添加量の影響を確認した。Figure 3-2-8 に異なる酸素添加量で得られたコーティング膜のFTIRスペクトルを示す。成膜部に酸素を添加することで、水酸基に帰属される 3400 cm^{-1} 付近の吸収ピークとカルボニルに帰属される 1700 cm^{-1} 付近の吸収ピーク強度が増大した。この変化は第2章で述べた開放雰囲気で得られたコーティング膜のFTIRスペクトル変化と同様の傾向である。このことから、成膜部への酸素添加によりコーティング膜中の酸素含有量が増加していると考えられる。

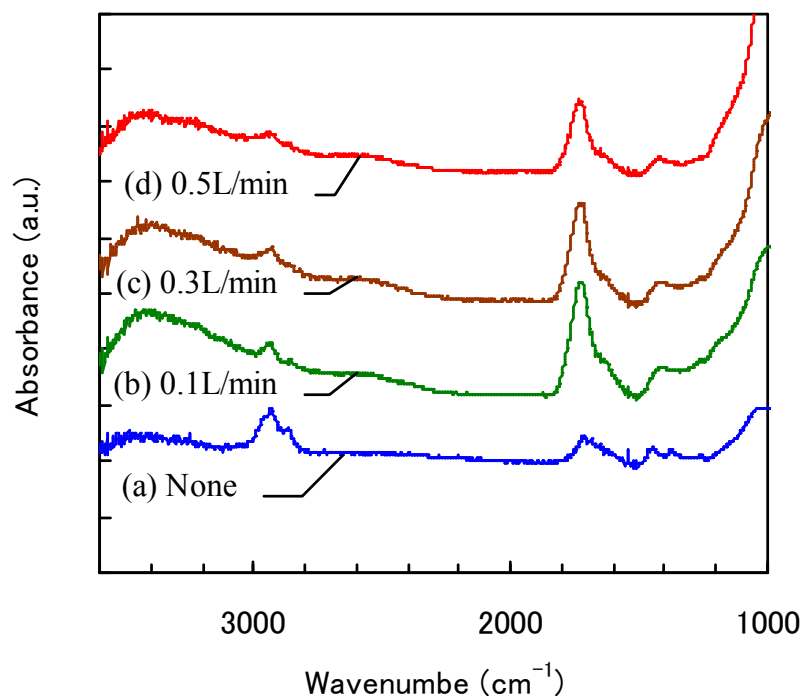


Fig. 3-2-8 FTIR spectra of coatings obtained with different flow rate of additive oxygen gas.

成膜部への酸素添加量とコーティング膜中の酸素含有量の関係を確認するために、XPSによりコーティング膜表面の元素組成を調べた。Figure 3-2-9 に成膜部への酸素添加流量とコーティング膜中酸素含有量の関係を示す。成膜部に酸素を添加しない場合、コーティング膜中の酸素含有量は 10atm%程度であったが、酸素を 0.1 L/minの流量で添加すると得られたコーティング膜中の酸素含有量は 30 atm%程度にまで大幅に増加した。更に成膜部への酸素添加流量を増加すると酸素含有量は緩やかではあるが更に増加する傾向を示し、酸素添加量 0.5 L/minの条件で酸素含有量はおよそ 38 atm%に達した。この酸素含有量の値は開放雰囲気を得られたコーティング膜の酸素含有量とほぼ同じ値である。

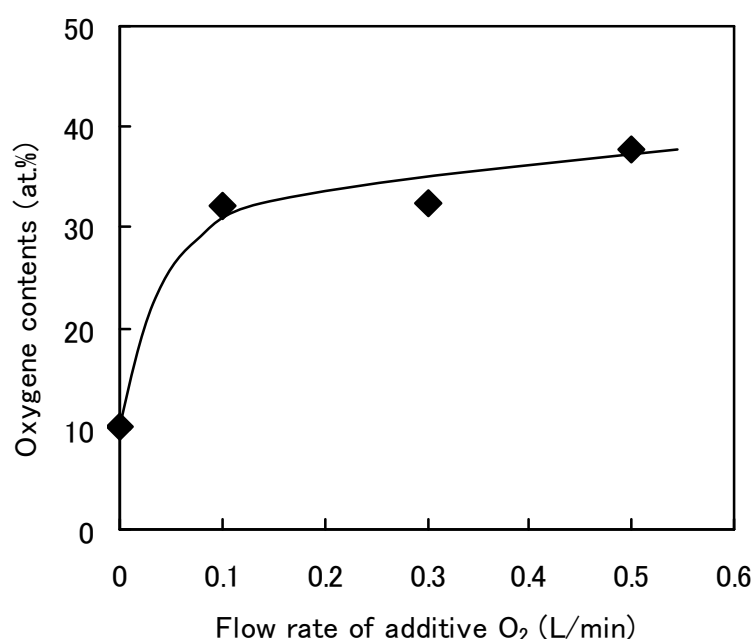


Fig. 3-2-9 Relationship between flow rate of additive oxygen gas and oxygen content.

そこでさらに酸素と炭素の化学結合状態を確認するために、XPSによるC1sピークの分析を行った。Figure 3-2-10 に異なる酸素添加量で得られたコーティング膜のC1sピークを示す。成膜部に酸素を添加した場合、開放雰囲気を得られたコーティング膜と同様にC-O、C=O、COOといった酸素と炭素の結合に起因するピークが現れ、酸素添加量の増加に伴いそれらの割合が増加する傾向が確認できた。開放雰囲気を得られたコーティング膜のC1sピーク形状 (Fig. 2-13) と比較すると、酸素添加量 0.5 L/minの条件で得られたコーティング膜のC1sスペクトルと似ていることが分かる。このことから、成膜部への酸素添加の影響に関して、開放雰囲気での成膜は酸素添加量 0.5 L/minの条件と近い状況と考えられる。

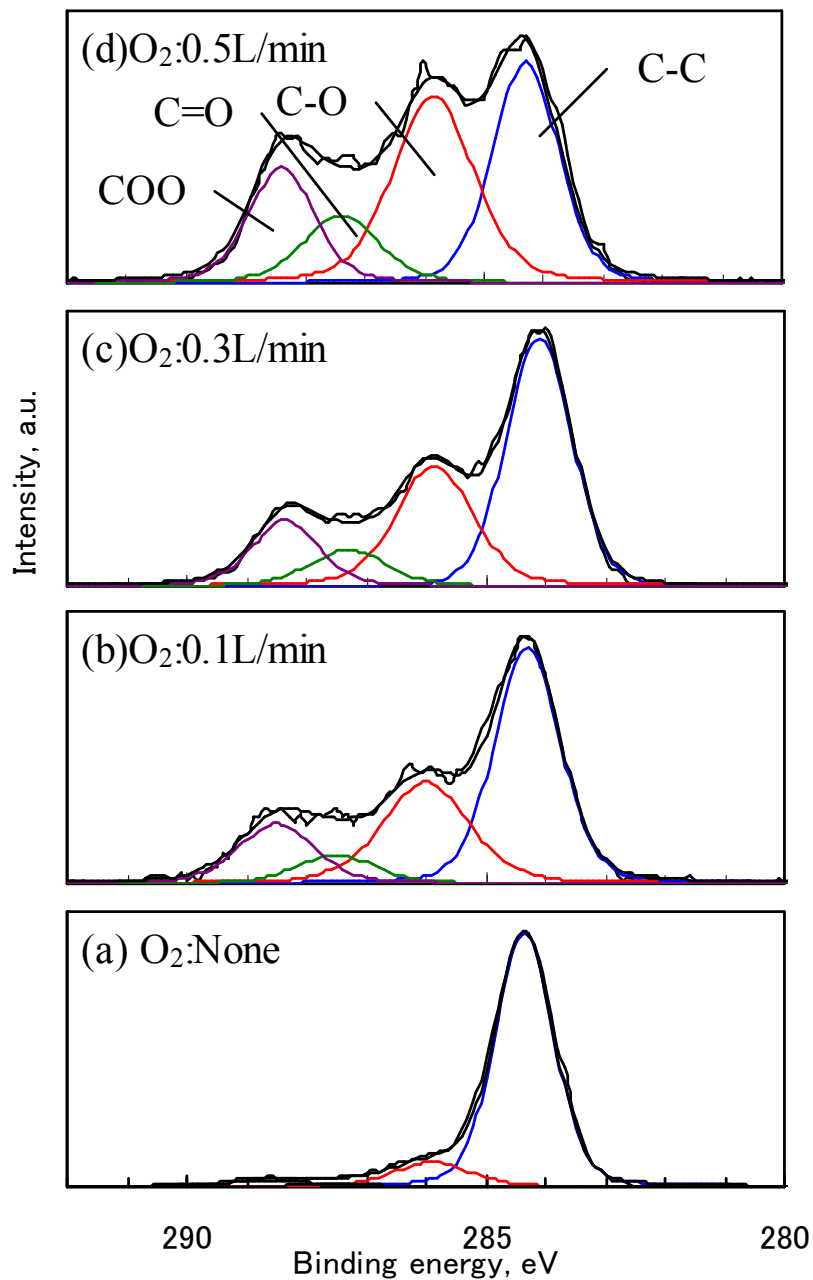


Fig. 3-2-10 Variation in C1s spectra with flow rate of additive oxygen gas.

Figure 3-2-11 に異なる酸素添加量で得られたコーティング膜のラマンスペクトルを示す。成膜部に酸素を添加しない条件で得られたコーティング膜でのみ、 sp^2 炭素同士の結合における伸縮振動に起因するGバンドが 1600 cm^{-1} に弱いピークとして確認できた。しかしながら酸素を添加した条件で得られたコーティング膜では開放雰囲気得られたコーティングと同様に、いかなるピークも見られなかった。

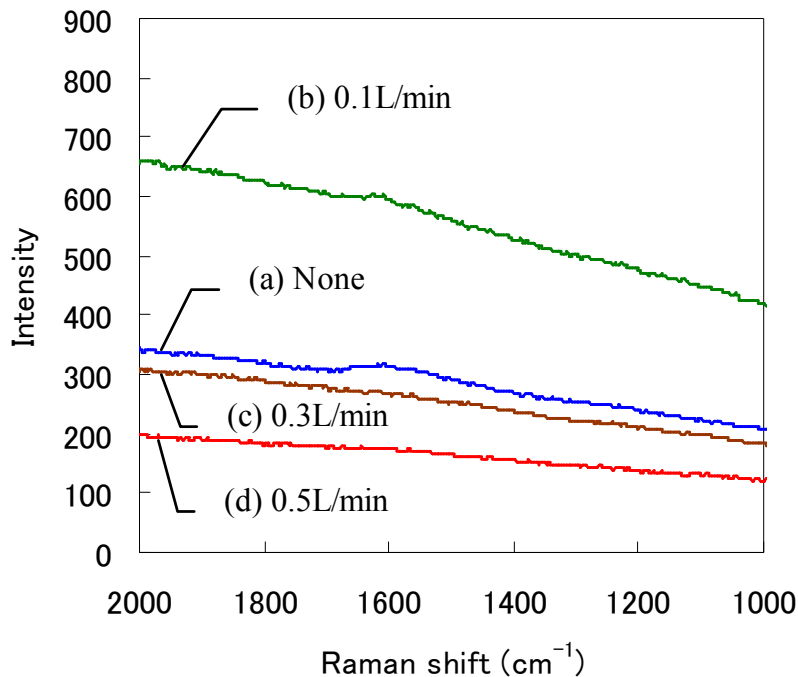


Fig. 3-2-11 Raman spectra of coatings obtained with different flow rate of additive oxygen gas.

これらの分析結果から、成膜部に酸素を添加して得られたコーティング膜の化学構造は開放雰囲気得られるコーティング膜のものと似ていることが明らかとなった。このことより、コーティング表面硬さも開放雰囲気得られるコーティングと同様にヒステリシスロスが大きいと推測できる。Figure 3-2-12 にインデンテーションカーブの比較を示す。成膜部への酸素添加量の増加に伴いヒステリシスロスが大きくなるのが分かる。Figure 3-2-13 に成膜部への酸素添加量と表面硬さおよびインデンテーションで生じたヒステリシスロスの関係を示す。成膜部に酸素を添加しない条件で最も硬いコーティング膜が得られ、成膜部に酸素を添加すると表面硬さは 1 GPa以下にまで低下した。一方でヒステリシスロスは酸素を添加しない条件で最も低い値が得られ、酸素添加量の増加に伴いヒステリシスが大きくなる傾向を示した。成膜部への酸素添加量の増加により極性の大きな含酸素構造が多くなることで分子間の相互作用が強くなり、これと相反して炭素同士の三次元ネットワーク形成が妨げられるため、粘性が高いコーティング膜になると考えられる。開放雰囲気得られたコーティング膜は 1 GPaの硬さと 92 %のヒステリシスロスを示すことから、インデンテーションの結果からも成膜部への酸素添加流量 0.5 L/minの条件と開放雰囲気での成膜は似た状況であると言える。

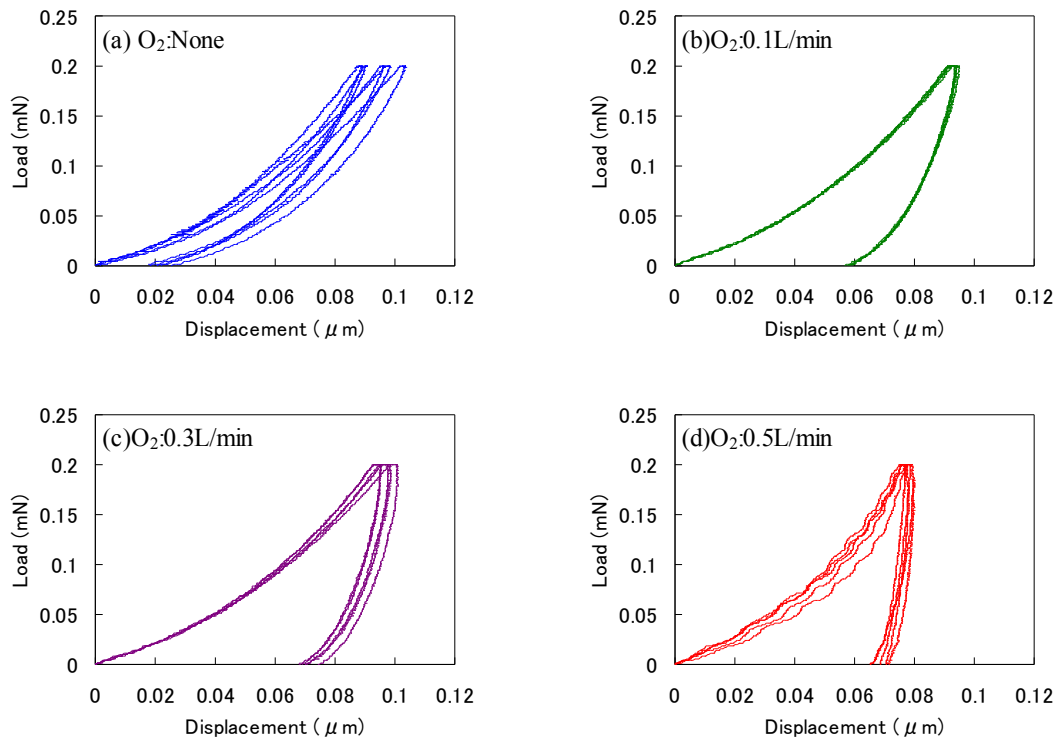


Fig. 3-2-12 Indentation curves for coatings deposited with different flow rate of additive oxygen gas.

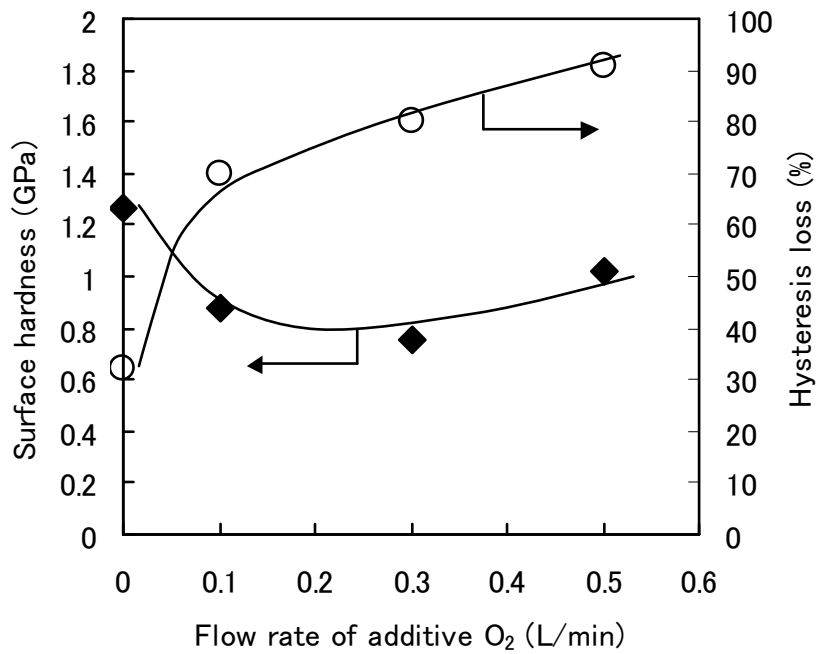


Fig. 3-2-13 Variations of hardness and hysteresis loss in connection with increasing of flow rate of additive oxygen gas.

3.2.2.3 成膜挙動

Figure 3-2-7 に示した酸素添加量と成膜速度の関係から、成膜雰囲気中の酸素は成膜速度を低下させる効果があることが推定される。そこでOESにより成膜中に発生する活性種の確認を行った。Figure 3-2-14 にOESスペクトルの比較を示す。また 250 nm～700 nmの範囲を拡大したスペクトルをFig. 3-2-15 に示す。全体的な発光強度を比較すると成膜部に酸素を添加しない条件が最も発光強度が強く、酸素添加量の増加に伴い発光強度が低下していくことが分かる。発光スペクトルで確認できる主な発光種は、励起アルゴン原子（4p-4s遷移）に帰属される 600～900nmの範囲での強い発光、400～600nmの範囲に見られるアセチレンからの炭素活性種（CHラジカル、C₂ラジカル）、306 nmのOHラジカルであった。

これらのOESスペクトルから成膜部への酸素添加に伴うC₂ラジカルおよびOHラジカルの発光強度変化を調べた。Figure 3-2-16 に酸素添加流量とC₂ラジカルの発光強度の関係を示す。酸素添加量の増加に伴いC₂ラジカルの発光強度は減少した。これは酸素のプラズマクエンチ効果[4,5]によりAr励起種が消費され、これによりアルゴン励起種からアセチレンへのエネルギー供給が抑制され、その結果としてC₂ラジカルが減少したと考えられる。実際に、酸素添加量の増加に伴いアルゴン活性種の発光強度も低下することがFig. 3-2-14 から分かる。この酸素添加によるC₂ラジカル減少の傾向から、酸素が成膜速度を低下させていると考えられる。Figure 3-2-17 にC₂ラジカル発光強度と成膜速度の関係を示す。C₂ラジカル発光強度と成膜速度は正の線形関係を示しており、今回行った大気圧低温プラズマによる成膜においてC₂ラジカル量が成膜速度と強く関係があることを示している。

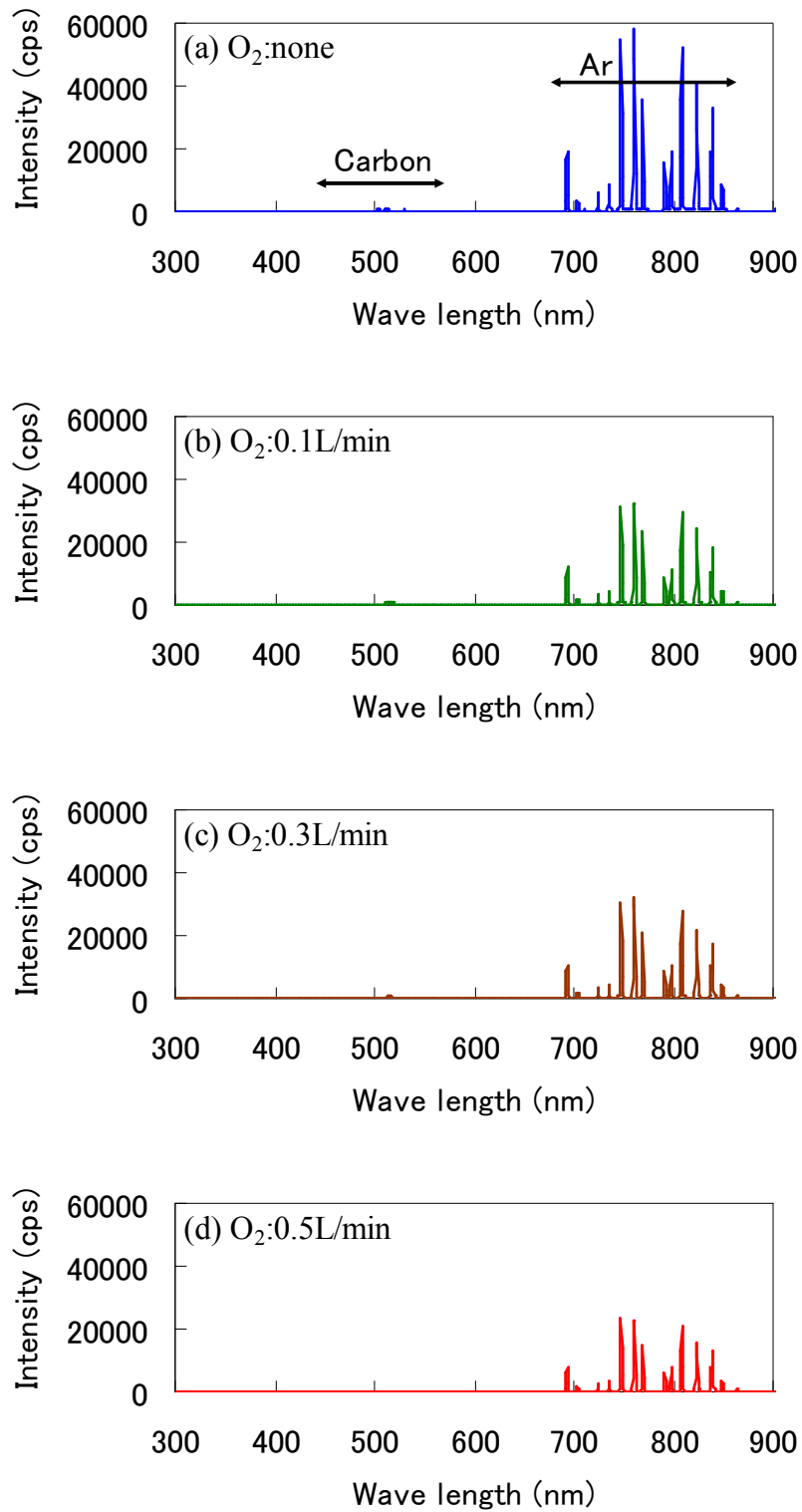


Fig. 3-2-14 Comparison of OES spectra in different flow rate of additive oxygen gas.

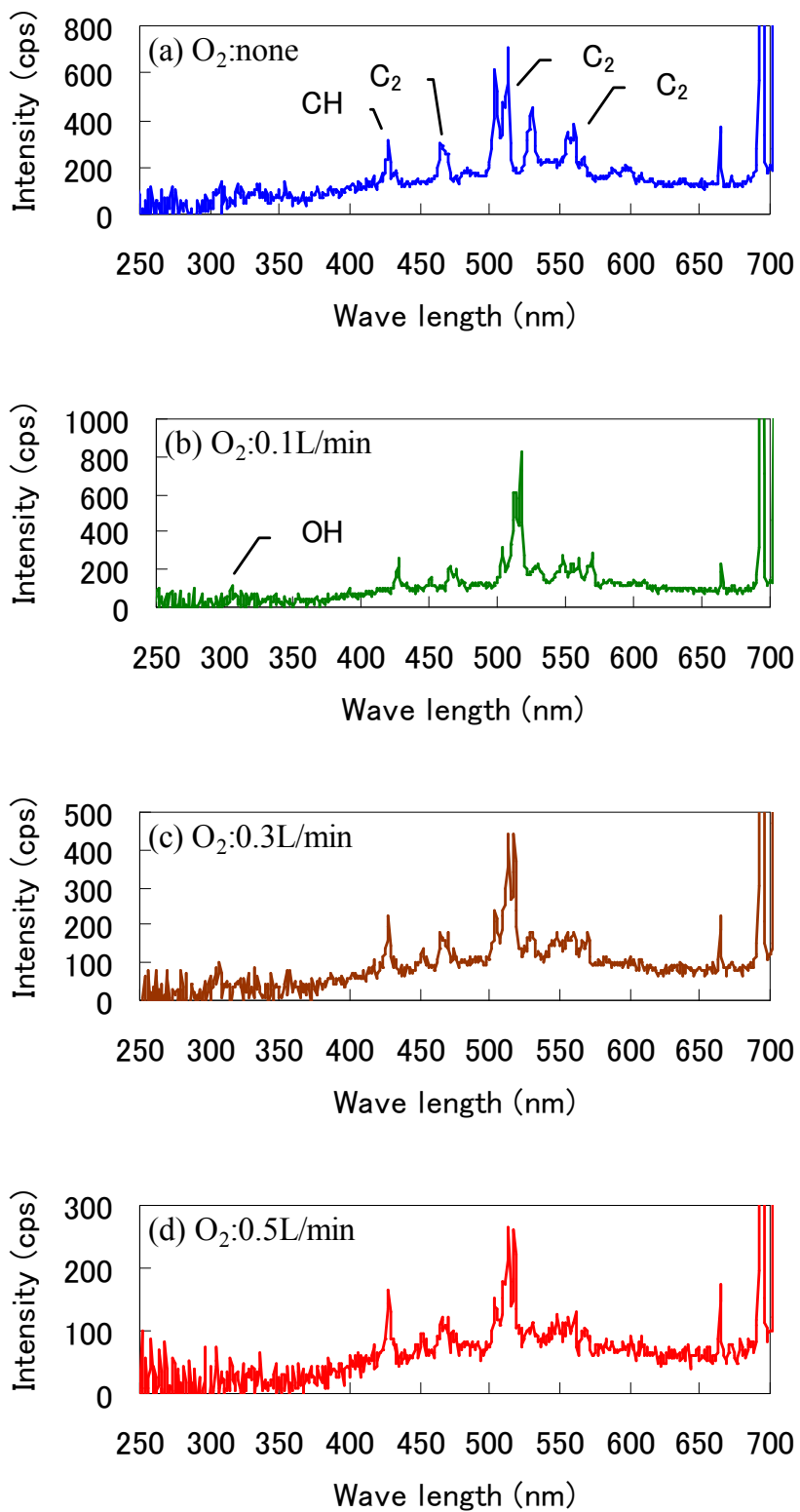


Fig. 3-2-15 Enlarged OES spectra in the range of 250-700nm.

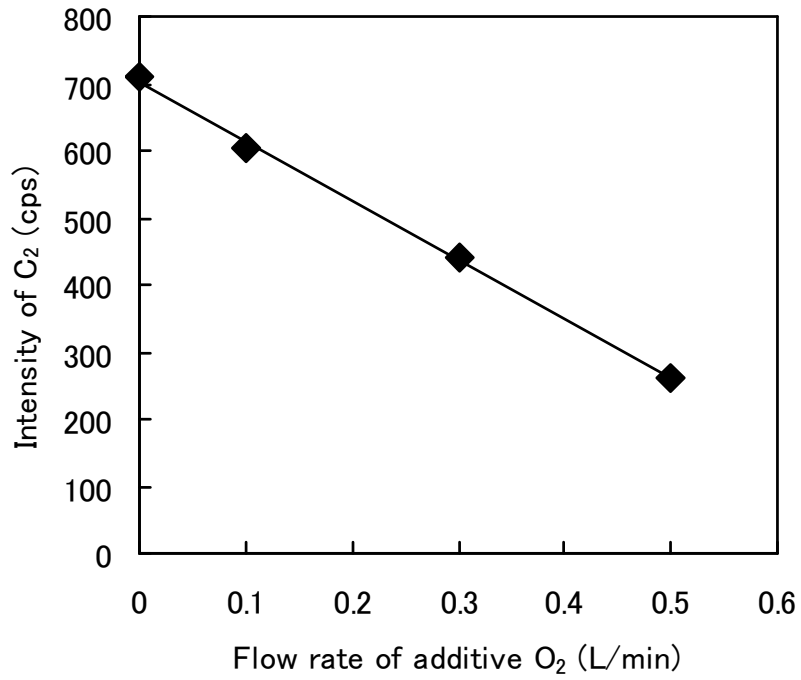


Fig. 3-2-16 Variation in emission intensity of C₂ radicals with flow rate of additive oxygen gas.

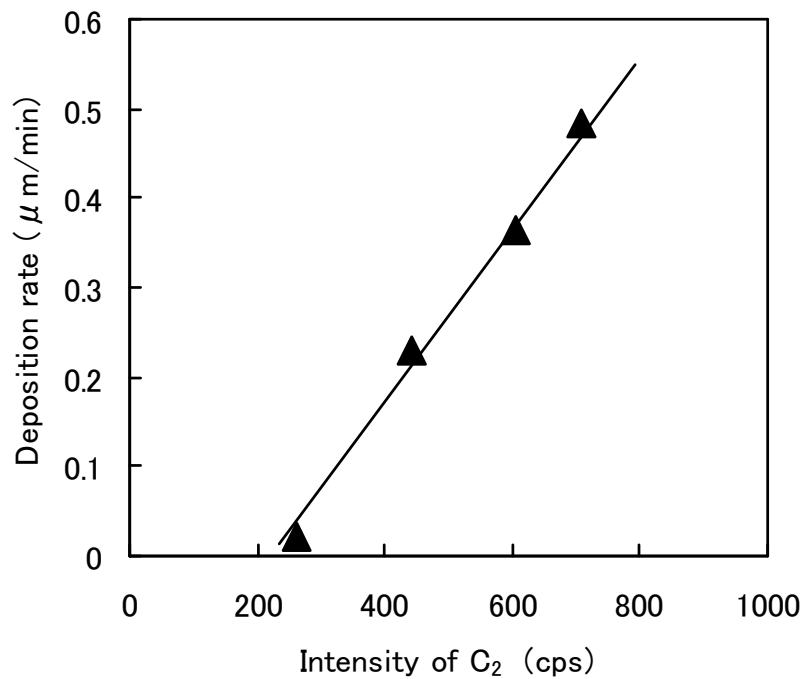


Fig. 3-2-17 Relationship between emission intensity of C₂ radicals and deposition rate.

一方で添加した酸素から発生するOHラジカル、酸素原子などの酸素活性種は成膜反応に寄与してコーティング膜組成を変化させると考えられる。過去のFeiらの研究により、酸素を添加したプラズマにおいてOHラジカルが発生することが確認されている[4,5]。そこでOHラジカルとC₂ラジカルの発光強度比(OH/C₂)とコーティング膜の酸素含有量の関係を調べた。その結果をFig. 3-2-18に示す。膜中酸素含有量とOH/C₂にリニアな相関が確認された。成膜部への酸素添加によってC-O、C=O、COOといった炭素と酸素の結合が生じることで酸素含有量が増加すると考えられる。OH/C₂の増大がコーティング膜の酸素含有量増加につながっていることから、成膜部への酸素添加により生じたOHラジカルなどの酸素活性種と炭素活性種と反応して酸素含有量の多いコーティング膜を生成したと言える。

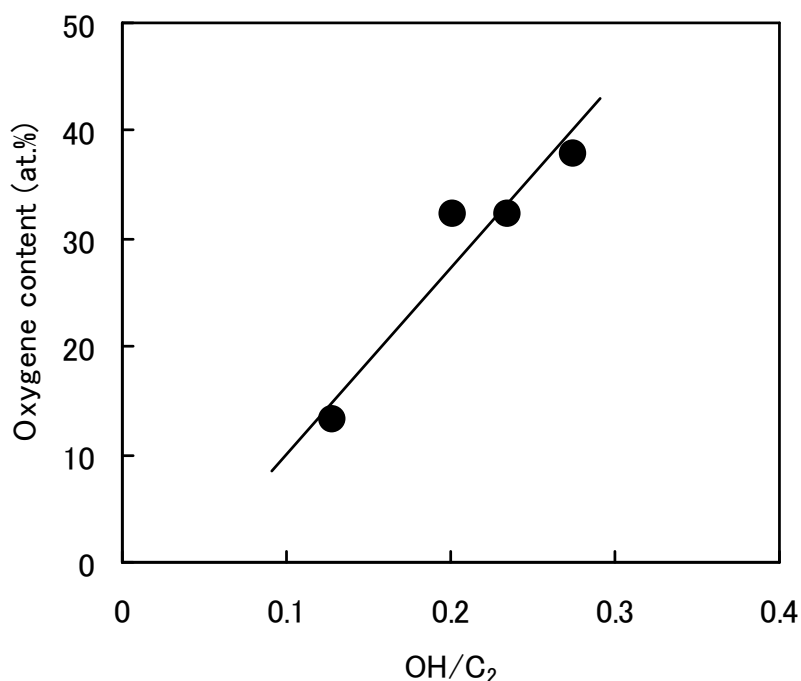


Fig. 3-2-18 Relationship between emission intensity ratio of OH radicals to C₂ radicals (OH/C₂) and oxygen content.

3.2.3 結論

大気圧低温プラズマトーチ (CAPPLAT) によるアモルファスカーボン成膜において、成膜部への酸素添加によるコーティング膜組成と成膜特性の変化を確認した。

成膜部に酸素を添加すると、得られるコーティング膜の酸素含有量が増加する。この酸素はC-O、C=O、COOといった炭素と酸素の結合を形成することでコーティング膜中に取り込まれる。このように酸素を多く含んだコーティング膜は、酸素を添加しない場合と比べ表面硬さが低くヒステリシスの大きい粘性の高いコーティング膜となる。

また成膜部に酸素を添加すると、C₂ラジカルの生成量が減少して成膜速度は低下する。このことから、酸素がアルゴン励起種をクエンチすると言える。

このような成膜部への酸素添加によるコーティング膜の変化と、第2章で示した開放雰囲気成膜したコーティング膜を比較すると、酸素添加量 0.5 L/minの条件と開放雰囲気での成膜は、得られるコーティング膜の状態が似ている。これらの結果から半密閉雰囲気での成膜は成膜部への周辺空気中の酸素の混入を防ぐ結果として、a-C:H膜を効率的に得ることができると言える。

3.3 ワーキングガスへの窒素添加の影響

近年、アモルファスカーボンの工業製品への実用化が進むなかで、より工業的に優れたアモルファスカーボンの実現のために異元素の導入が盛んに検討されており、そのなかでも窒素やケイ素を含有したアモルファスカーボンは優れたトライボロジー特性や密着性を示すことが明らかになっている[6,7]。最近では大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜の研究が増えているが、まだ研究は不十分と言える。しかしながら従来の真空プラズマ成膜によるアモルファスカーボンで明らかになっている知識の多くは、大気圧低温プラズマプロセスにも通じると考えられる。大気圧低温プラズマ成膜におけるアモルファスカーボンへの異元素添加も、何らかの効果として現れると考えられるため、これらの影響を明らかにすることは大気圧低温プラズマ成膜プロセスの発展のために重要と言える。

また、過去にKashiらが行ってきたCAPPLATによる酸化ケイ素成膜技術の研究において、窒素を少量添加したアルゴンをワーキングガスとして用いるとより均一なコーティング膜が得られることを明らかにした[8]。現在進めているa-C:H成膜の場合にも、酸化ケイ素の場合と同様に窒素が重要な役割を示すと考えている。また第2章で示したように、本実験と同様な装置を用いワーキングガスをアルゴンのみとして成膜した場合に得られるコーティング膜は、主に炭素と水素から構成されるa-C:H膜である。ここで、アルゴンワーキングガスに窒素を添加した場合、その窒素は活性化されその一部がアセチレン活性種と直接反応することでa-C:H膜の組成が変化すると考えられる。すなわち、ワーキングガスに窒素を添加することで、炭素と水素のみで構成されていたa-C:H膜の組成に窒素が加わることが期待される。そこで本研究は、CAPPLATによるアモルファスカーボン成膜技術においてアルゴンワーキングガスへの窒素添加がコーティング膜の組成や成膜特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。

3.3.1 実験

3.3.1.1 基材

本実験ではガラス基材を用いた。基材の詳細は2.2.1に準じた。

3.3.1.2 コーティング膜の作製

Figure 3-3-1に本実験で用いた大気圧低温プラズマCVD装置を示す。装置は大気圧低温プラズマトーチ (CAPPLAT) と高周波パルス電源、ガス供給装置で構成されており、アルゴンと窒素を任意の流量で混合したガスをCAPPLATトーチ上部から導入する構造となっている。CAPPLATトーチはFig. 2-2で示した半密閉雰囲気での成膜に用いたものと同様である。アルゴン窒素混合ガスをトーチ上部から6 L/minの流量で流し、原料となるアセチレンガスは0.05 L/minの流量でプラズマ

流中に添加した。Table 3-3-1 にガス流量条件を示す。そのほかの成膜条件は 2.2.2 に準じて成膜を行った。

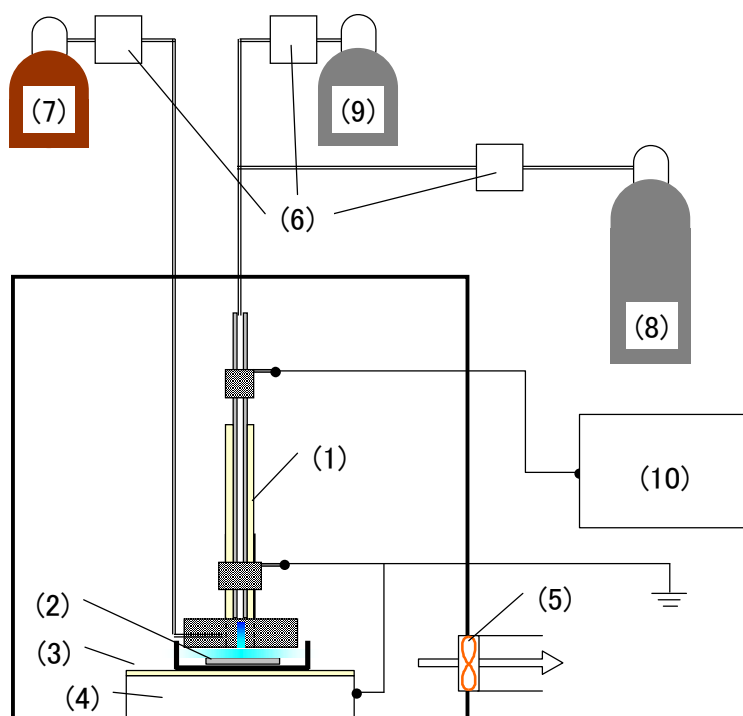


Fig. 3-3-1 Equipment used for plasma-enhanced CVD; (1)torch (CAPPLAT), (2)substrate, (3)silicone sheet, (4)stage, (5)exhaust fan, (6)mass flow meter, (7)acetylene gas cylinder, (8)argon gas cylinder, (9)nitrogen gas cylinder, (10) power supply

Table 3-3-1 List of gas flow conditions.

Flow rate (L/min)			Conc. of nitrogen in working gas (vol.%)
C ₂ H ₂	Ar	N ₂	
0.05	6.0	0	0
0.05	5.9	0.1	1.7
0.05	5.8	0.2	3.3
0.05	5.5	0.5	8.3
0.05	5.0	1.0	16.7

3.3.1.3 コーティング膜の分析

得られたコーティング膜の膜厚と表面粗さは、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) により測定した。コーティングの組成は、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) とラマン散乱分光法により分析した。元素組成と窒素原子の化学結合状態はX線光電子分光法 (XPS) により分析した。コーティング中の水素含有量をグロー放電発光分光分析 (GD-OES) により測定した。それぞれの分析条件は2.2.3に準じた。

3.3.1.4 成膜挙動の確認

成膜中に生成した活性種を発光分光分析 (OES) により確認した。測定は3.2.1.4に準じて行った。

3.3.2 結果および考察

3.3.2.1 コーティング膜の表面状態と成膜速度

本実験において、すべての条件で基材上にコーティング膜が得られた。得られたコーティング膜表面をステンレスナイフで引掻き、引掻き傷部位をCLSMで観察した。Figure 3-3-2 およびFig. 3-3-3にCLSM観察像および3D凹凸像を示す。窒素を添加しないもしくは窒素添加量が少ない場合、得られるコーティングの表面は粗く、微粒子や細孔で構成されている様子が確認できた。しかしながら窒素添加量が増えるとコーティング膜表面の凹凸は小さくなっていく様子が確認できた。

Figure 3-3-4にCLSMを用いて測定した表面粗さ (算術平均粗さRa) とワーキングガス中窒素量の関係を示す。窒素を添加しない場合、表面粗さは0.17 μm であるが、アルゴンワーキングガスに窒素を少量添加すると表面粗さは増大し、更に窒素量が多くなると再び表面粗さは低下し、窒素含有量16.7 vol.%の条件で表面粗さは0.07 μm となった。ワーキングガスに窒素を添加しないもしくは窒素添加量が少ない場合、プラズマジェットは不均一なフィラメント状放電を多く発生する。フィラメント放電部は活性種密度が高いため、活性種同士の反応が基材に届くまでに進行してしまい、それが粒子状生成物として基材表面に降り注ぐ。その結果、微粒子を散りばめたような粗くポーラスな表面になると考えられる。一方、窒素量が多くなるとプラズマがより均一化し、そのプラズマ状態を反映して微視的には滑らかなコーティング膜が形成されると考えられる。

コーティング膜の引掻き傷の段差から膜厚を求め、得られた膜厚と実際に要した成膜時間から成膜速度を求めた。Figure 3-3-5に得られた成膜速度とワーキングガス中窒素量の関係を示す。このグラフからワーキングガス中窒素量の増加に伴い成膜速度が低下する傾向が確認できた。成膜速度が最大となったのはワーキングガス中窒素量が1.7 vol.%の条件であり、その値は0.63 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。窒素量が更に増えると成膜速度は大幅に低下し、窒素量16.7 vol.%において成膜速度は

0.12 $\mu\text{m}/\text{min}$ となった。以上の結果から、アルゴンワーキングガス中への窒素添加が少量の場合は成膜速度を増大させ表面粗さを大きくする効果があるが、さらに窒素添加量を増やすと成膜速度、表面粗さともに小さくなることが明らかとなった。

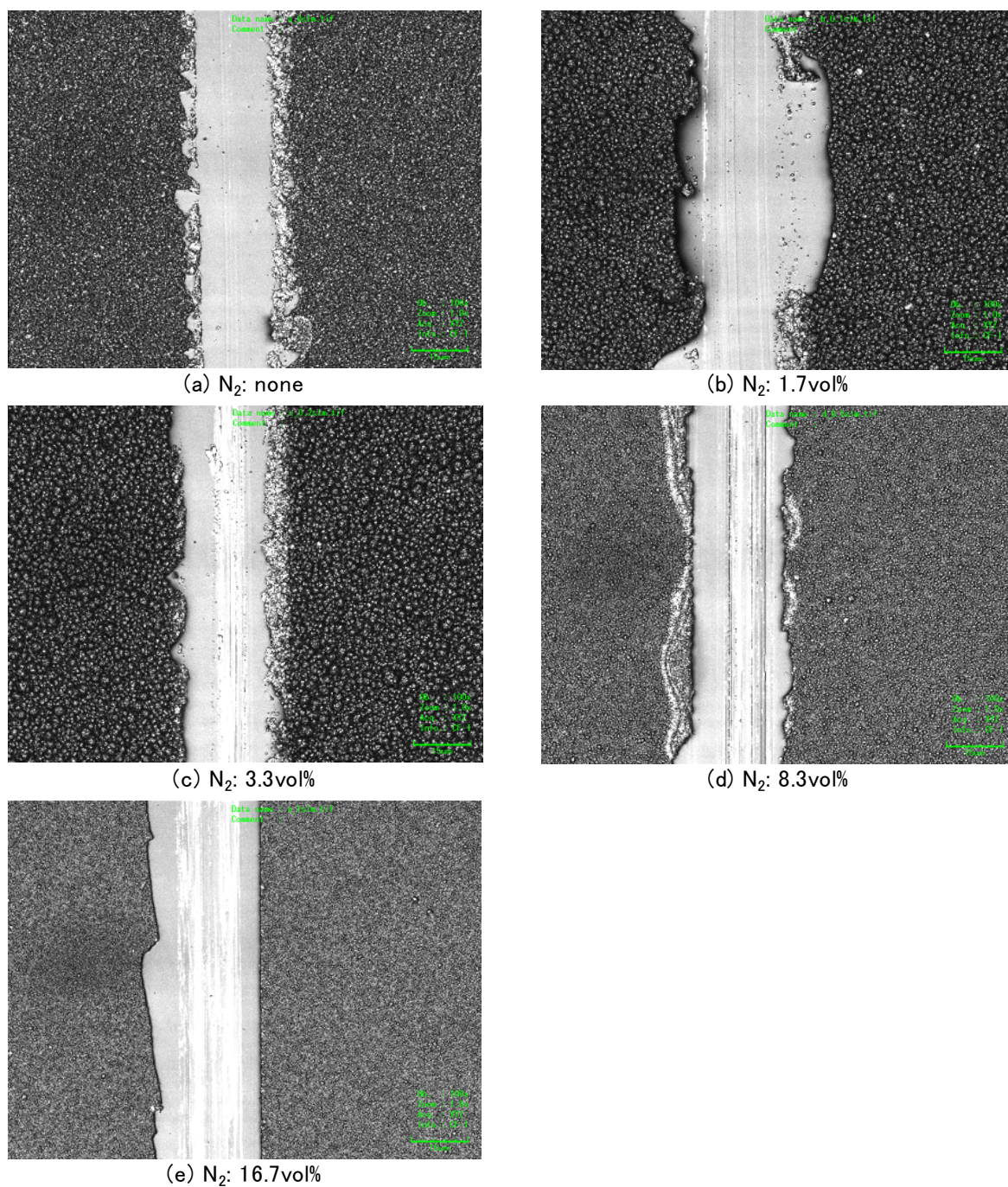
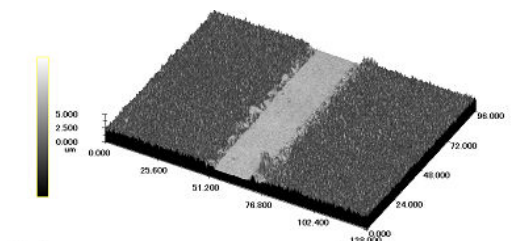
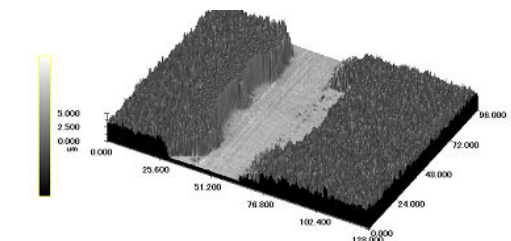


Fig. 3-3-2 CLSM 2D images of scratched coatings deposited with different concentration of additive nitrogen.



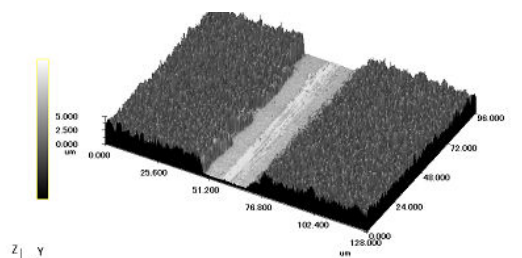
膜厚：0.83 μm 、成膜時間：1.5min
(a) N_2 : none

Obj. : 100x
Zoom : 1.0x
Acq. : XYZ
Info. : CF-H



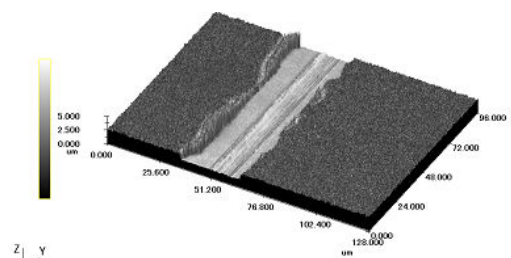
膜厚：2.52 μm 、成膜時間：4min
(b) N_2 : 1.7vol%

Obj. : 100x
Zoom : 1.0x
Acq. : XYZ
Info. : CF-H



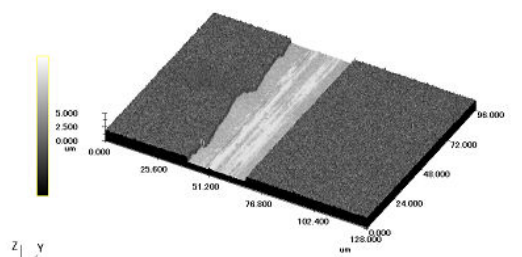
膜厚：2.68 μm 、成膜時間：4.5min
(c) N_2 : 3.3vol%

Obj. : 100x
Zoom : 1.0x
Acq. : XYZ
Info. : CF-H



膜厚：1 μm 、成膜時間：5.5min
(d) N_2 : 8.3vol%

Obj. : 100x
Zoom : 1.0x
Acq. : XYZ
Info. : CF-H



膜厚：0.83 μm 、成膜時間：7min
(e) N_2 : 16.7vol%

Obj. : 100x
Zoom : 1.0x
Acq. : XYZ
Info. : CF-H

Fig. 3-3-3 CLSM 3D images of scratched coatings deposited with different concentration of additive nitrogen.

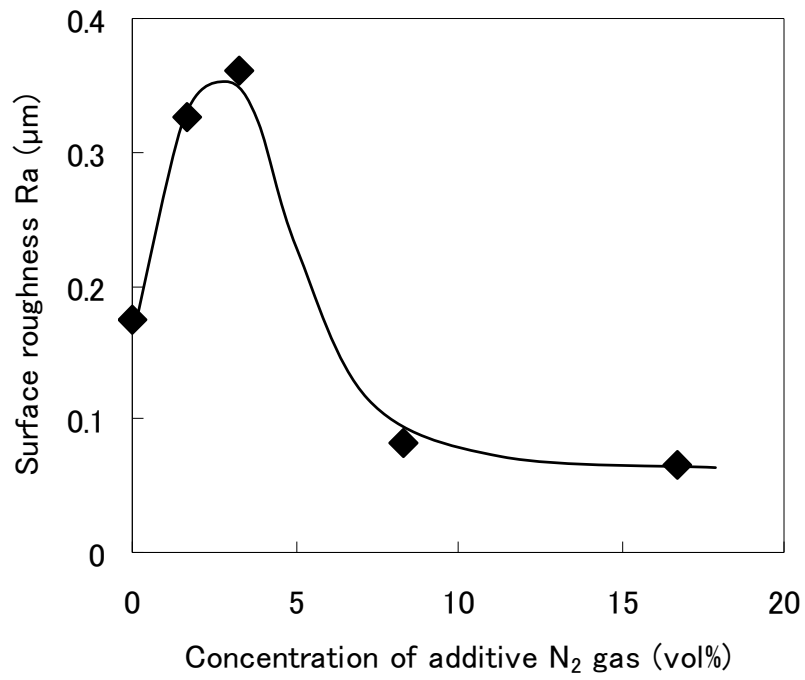


Fig. 3-3-4 Variation of surface roughness with concentration of additive nitrogen gas.

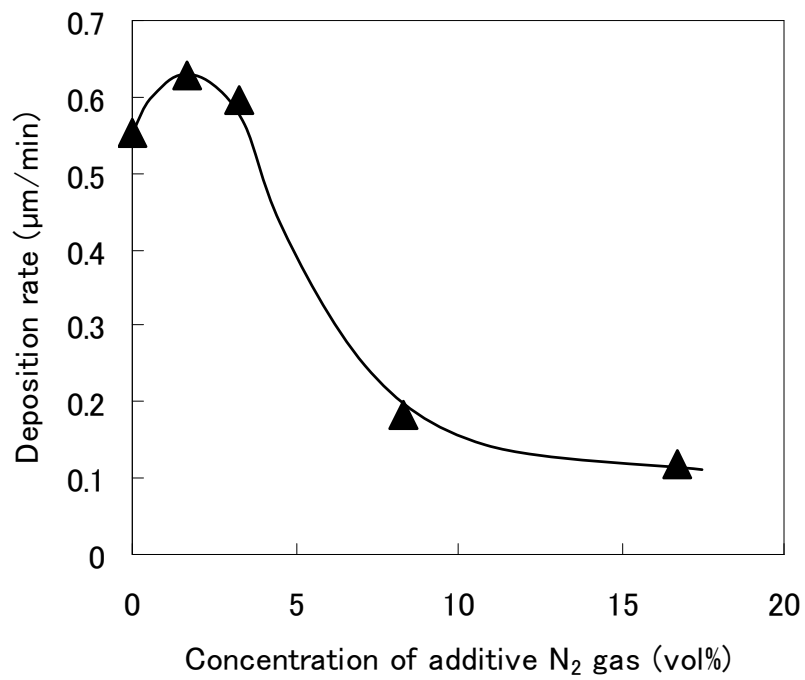


Fig. 3-3-5 Relation between deposition rate and concentration of additive nitrogen gas.

3.3.2.2 コーティング膜の組成

コーティング膜の組成に対するアルゴンワーキングガスへの窒素添加の影響を確認した。Figure 3-3-6 に異なるワーキングガス中窒素量で得られたコーティング膜のFTIRスペクトルを示す。全体的には 3000 cm^{-1} 付近のC-Hに起因する吸収ピークと 1700 cm^{-1} 付近のC=O吸収ピークを共通して確認できた。また窒素量が多い条件において、 2230 cm^{-1} 付近のC≡N基に起因する弱い吸収ピークを確認できた。このことから、ワーキングガス中窒素量の増加によりコーティング膜中に窒素が取り込まれていると言える。しかしながら本実験で得られたコーティング膜は、ワーキングガス中窒素量の違いによって表面粗さや密度、膜厚が異なっておりFTIRでは定量的な考察はできない。よって組成の定量的な考察はXPSの結果を用いる必要がある。

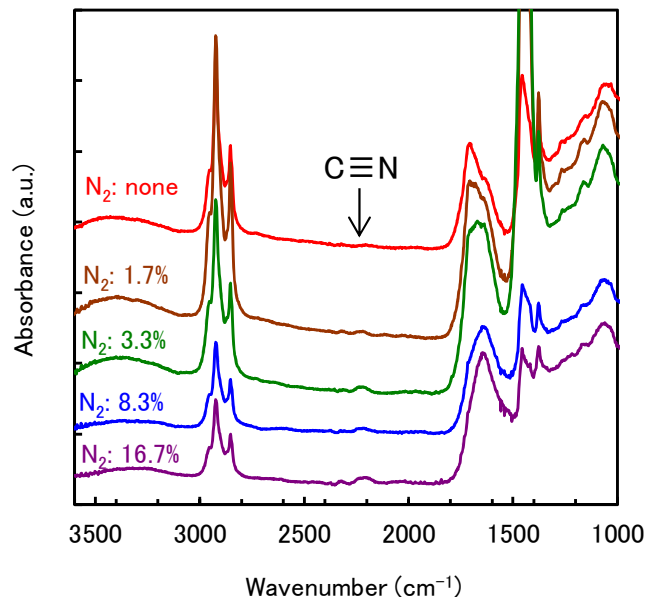


Fig. 3-3-6 FTIR spectra of coatings obtained with different concentration of additive nitrogen gas.

そこでワーキングガス中窒素量とコーティング膜中の窒素含有量の関係を確認するために、XPSによりコーティング膜表面の元素組成を調べた。Figure 3-3-7 に異なるワーキングガス中窒素量で得られたコーティング膜のXPSサーベイスpekトルを示す。全てのコーティング膜において検出された元素のほとんどは炭素であるが、ワーキングガス中窒素量の増加に伴いN1sピークが大きくなる様子が確認できる。Figure 3-3-8 にXPSにより求めたコーティング膜中の窒素含有量とワーキングガス中窒素量の関係を示す。ワーキングガス中窒素量の増加に伴い窒素含有量は増加し、最大で約 1.7 atm%に到達した。この結果から、ワーキングガスに添加した窒素はコーティング膜中に取り込まれることが分かった。

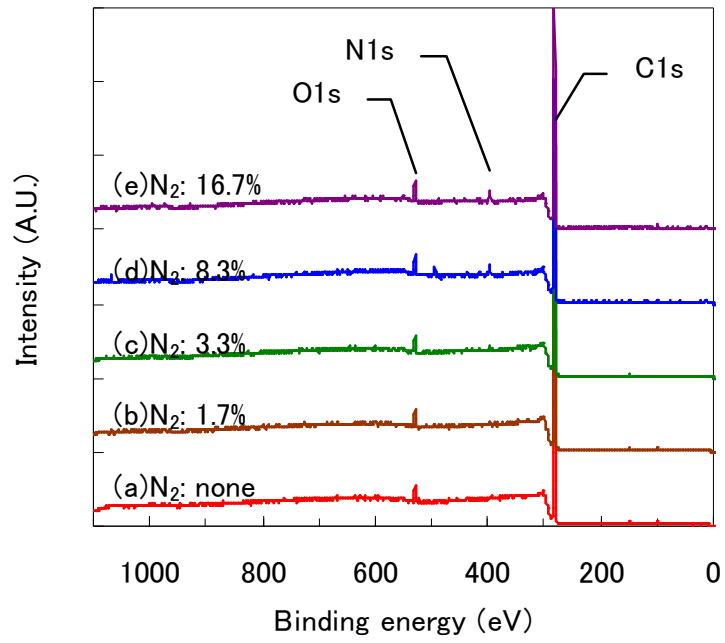


Fig. 3-3-7 XPS spectra of coatings obtained with different concentration of additive nitrogen.

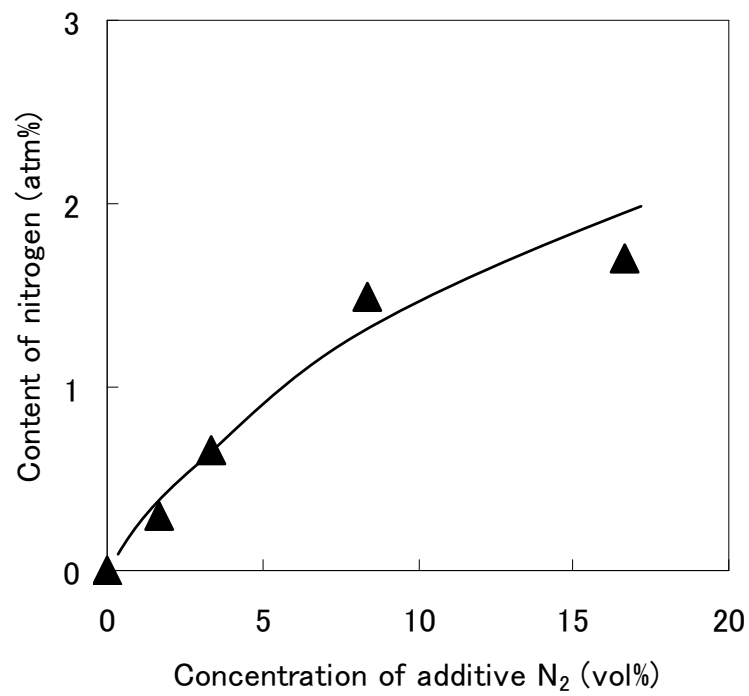


Fig. 3-3-8 Relation between concentration of additive nitrogen gas and nitrogen content.

そこで、コーティング膜に取り込まれた窒素の化学結合状態を調べるために、最も窒素含有量の多かった（1.7 atm%）コーティング膜のN1sピークの分析を行った。Figure 3-3-9 にN1sピークの波形分離を示す。N1sピークは、397.6、398.8、399.8 eVの3つのピークに波形分離された。Scharfらは窒素添加アモルファスカーボン膜のN1sピークを397.2、398.6、399.9、402.3 eVの4つのピーク分離し、それぞれのピークを自由窒素分子の $\text{N}\equiv\text{N}$ 、C-N or $\text{C}\equiv\text{N}$ 、C=N、N-Oに帰属している[9]。これに従うと、Fig.3-3-9の3つの分離ピークは低結合エネルギー側から自由窒素分子の $\text{N}\equiv\text{N}$ 、C-N or $\text{C}\equiv\text{N}$ 、C=Nとなり、C-Nと $\text{C}\equiv\text{N}$ が最も多い構造と言える。FTIRで $\text{C}\equiv\text{N}$ 基が確認できたことから、コーティング中に取り込まれた窒素は、終端部および炭素ネットワーク構造中の両部位に存在していると考えられる。

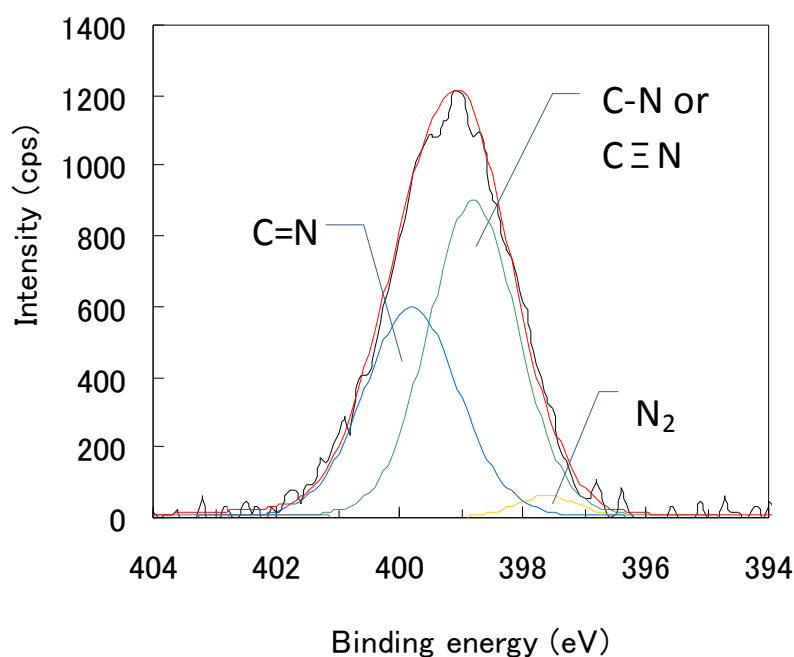


Fig. 3-3-9 Deconvoluted N1s peak of amorphous carbon deposited with additive nitrogen gas of 16.7 vol%.

Figure 3-3-10 に 532 nmのレーザーを用いて得られたラマンスペクトルを示す。アモルファスカーボンに特有のGバンドとDバンドは確認できなかった。514 nmの波長を持つレーザーを用いたとき、水素量が多いアモルファスカーボンではベースラインが高くなるためGバンドやDバンドがベースラインに隠れてしまうことが知られている[10]。このような場合、励起レーザー波長を変えて

やることでピークが見えるようになる[10,11]。そこで改めて 780 nmのレーザーを用いてラマン分析を行った。Figure 3-3-11 に 780 nmのレーザーを用いて得られたラマンスペクトルを示す。532 nmのレーザーを用いたときには見られなかったsp²炭素同士の結合の伸縮振動に起因するGバンドが 1600 cm⁻¹付近に見られた。また、ベースライン強度がワーキングガス中の窒素量によって大きく異なっているのが分かる。アモルファスカーボンのラマン分析において、ベースラインの強度とアモルファスカーボン中の炭素と結合した水素量の間には正の相関があることが多くの研究者により明らかにされている[12,13]。Figure 3-3-12 にアモルファスカーボンに特徴的なラマンスペクトルの模式図を示す。過去の研究で、Gバンドピーク位置におけるベースライン強度 N 、ベースラインからのGバンドピーク高さ S とし、ベースライン強度の指標として $N/(N+S)$ で得られる値と水素含有量に相関が得られることが報告されており[13]、我々もこの指標を採用し本実験で得られたラマンスペクトルを評価した。Figure 3-3-13 にベースライン強度指標 $N/(N+S)$ とアセチレン添加量の関係を示す。ワーキングガス中窒素量の増加に伴いベースライン強度指標 $N/(N+S)$ の値が増大していることが分かる。一般的なアモルファスカーボンと同様に、このベースライン強度の変化はコーティング中水素含有量を反映していると考えられる。つまりワーキングガス中窒素量の増加によりコーティング膜の水素含有量が増加したと推測される。

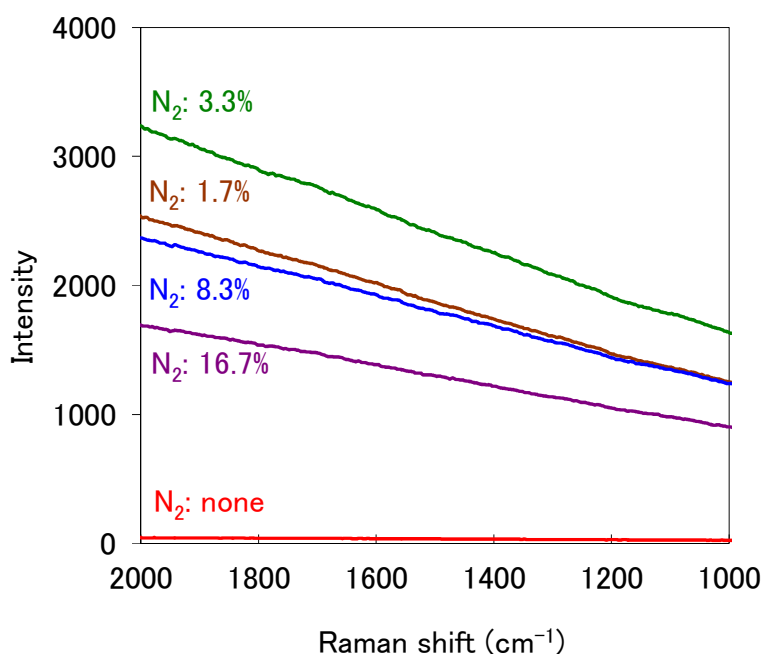


Fig. 3-3-10 Raman spectra (excited by 532nm laser) of coatings obtained with different concentration of additive nitrogen gas.

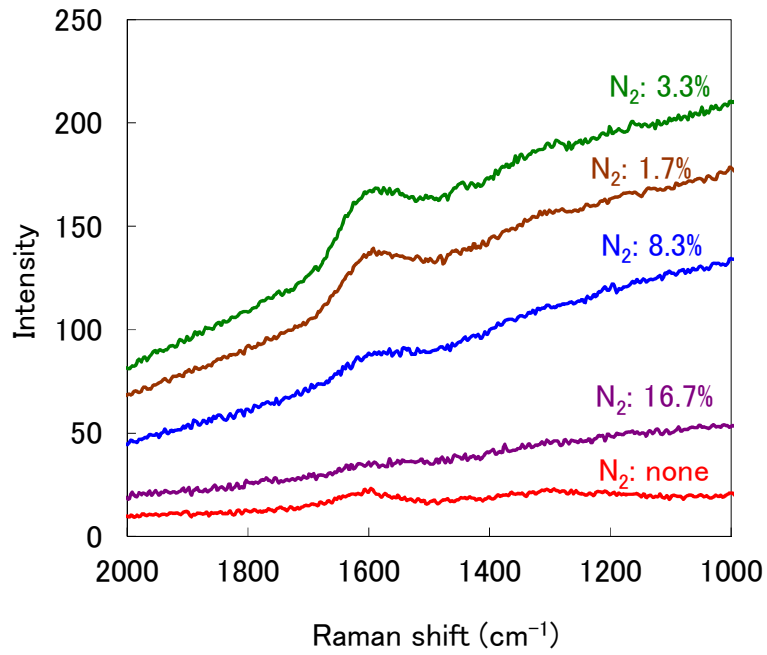


Fig. 3-3-11 Raman spectra (excited by 780nm laser) of coatings obtained with different concentration of additive nitrogen gas.

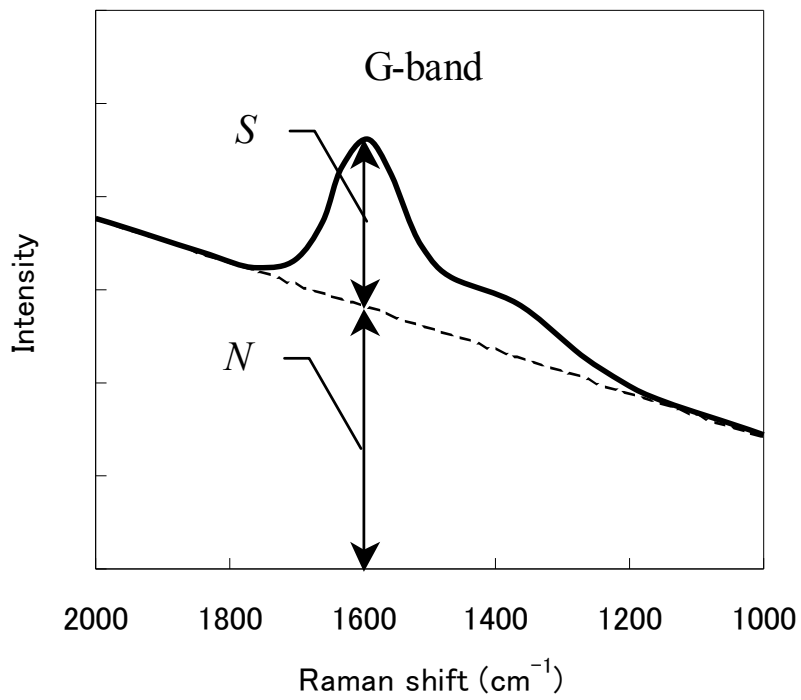


Fig. 3-3-12 Typical raman spectrum. *S*: intensity of G-band, *N*: intensity of base line.

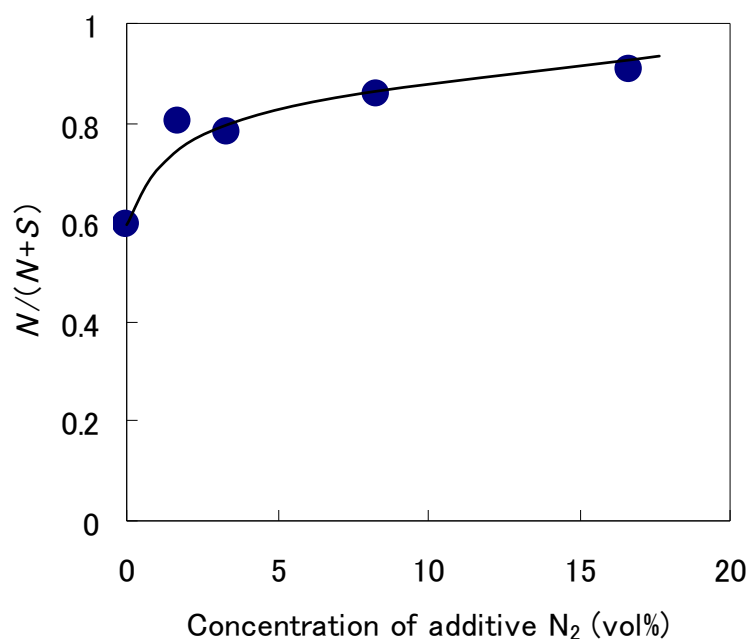


Fig. 3-3-13 Relation between concentration of additive nitrogen gas and $N/(N+S)$ calculated from Raman spectra.

アモルファスカーボン中の水素含有量がコーティング膜の機械的特性やトライボロジー特性に大きな影響を与えることはよく知られているが[1,14,15]、本研究で得られたコーティング膜においても水素の含有量を知ることは重要である。そこで本実験で得られたコーティング膜の水素含有量をGD-OESにより調べた。ワーキングガス中の窒素量とコーティング膜中の水素含有量の関係を Fig. 3-3-14 に示す。窒素量の増加に伴いコーティング膜中の水素含有量は多くなる傾向を示している。CAPPLATに関するFei、Kashiらの研究において、ワーキングガス中に添加された窒素によってアルゴン活性種がクエンチされることが分かっている[4,5,16]。アルゴンワーキングガス中の窒素量が増加するとこのクエンチ作用によりアルゴン活性種が減少する。これによりアセチレンからの水素引き抜き反応が抑制され、その結果、コーティング膜中の水素含有量が多くなると考えられる。

以上の結果より、アルゴンワーキングガスに窒素を添加するとコーティング膜中に窒素が取り込まれるだけでなく、水素含有量もわずかながら増加することが分かった。

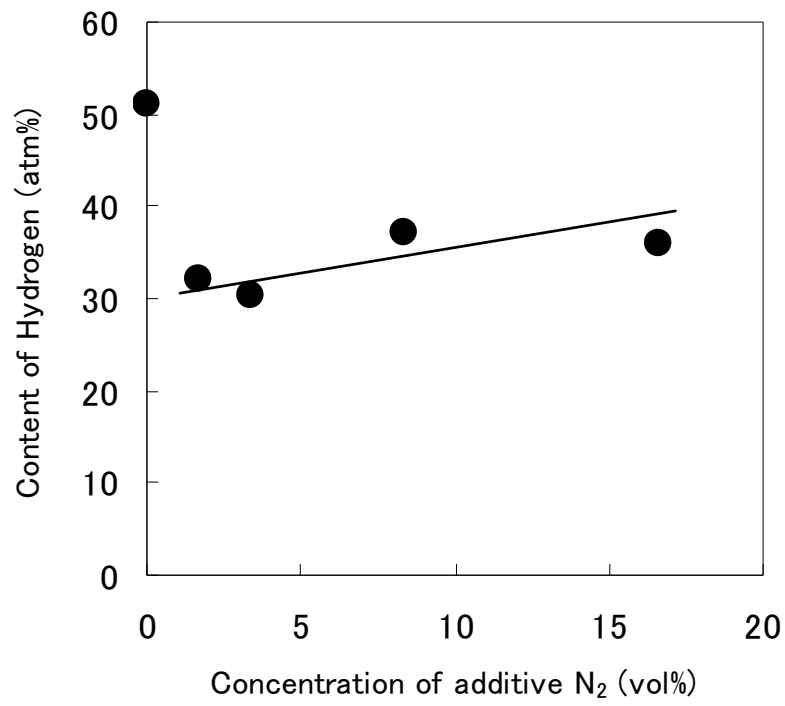


Fig. 3-3-14 Relation between hydrogen content of coatings and concentration of additive nitrogen gas.

3.3.2.3 成膜挙動

Figure 3-3-15 に成膜時のプラズマ発光の様子（照明あり、なし）を示す。ワーキングガスに窒素を添加しない場合、プラズマは緑色のストリーマー状を呈し発光が最も強いのが分かる。ワーキングガスに窒素を添加すると全体的な発光強度は大幅に低下し、色は緑色から青色に変化した。このようにワーキングガスへの窒素添加によりプラズマ発光状態が大きく変化することが分かった。

そこでプラズマ発光状態の変化を定量的に調べるためにOESを行った。Figure 3-3-16 に異なるワーキングガス中窒素量で得られたOESスペクトルの比較を示す。発光スペクトルで確認できる主な発光種は、600～900nmの範囲で強く発光している励起アルゴン原子（4p-4s遷移）、400～600nmの範囲に見られる炭素活性種（CHラジカル、C₂ラジカル、Cラジカル）、300～400 nmの範囲に見られる窒素第二正帯（N₂ 2nd）であった。窒素を添加しない場合ではアルゴン活性種が主に発光しており、ワーキングガスに窒素を添加すると窒素活性種が強く発光する。さらにワーキングガス中窒素を増やしていくとアルゴン活性種の発光強度に対する窒素活性種の発光強度の比率は増加していくが、全体的な発光強度は低下した。また炭素活性種の発光波長から、緑色の光は炭素活性種に由来していると言える。

ワーキングガスへ窒素添加しない条件で得られたOESスペクトルの250 nm～700 nmの範囲を拡大したものをFig. 3-3-17 に示す。炭素活性種としてC₂ラジカル、CHラジカル、Cラジカルが生成していることが確認できた。これらは一般的なCVD手法で炭化水素前駆体からアモルファスカーボンを成膜するときに見られる炭素活性種である。Figure 3-3-18 にワーキングガス中窒素量と炭素活性種の発光強度（C₂ : 513nm、CH : 428nm、Cラジカル : 504nmの合計）の関係を示す。ワーキングガス中窒素量の増加に伴い炭素活性種の強度が低下することが分かる。窒素を添加するとアルゴン活性種がクエンチされるため[4,5,16]、結果としてアセチレンの分解が抑制され炭素活性種の発光強度が低下すると考えられる。このことがワーキングガス中への窒素添加による成膜速度の低下につながっていると言える。


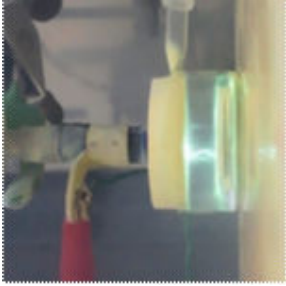


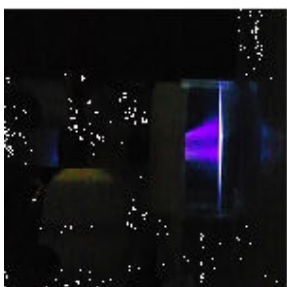
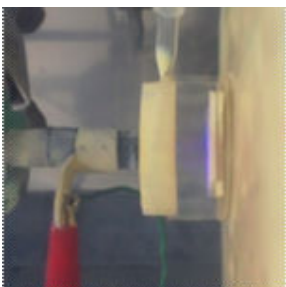
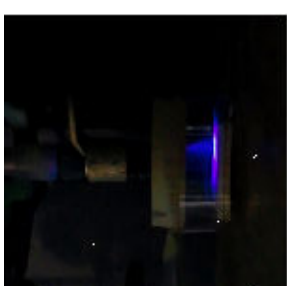
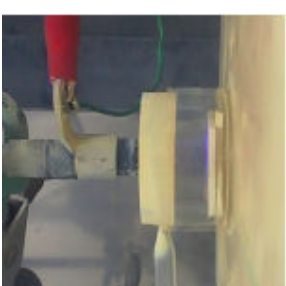
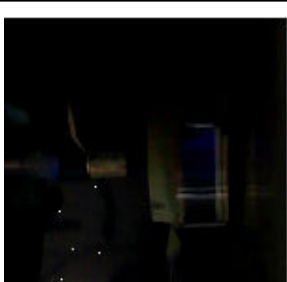

Darkened			N ₂ : none
			N ₂ : 1.7vol%
			N ₂ : 3.3vol%
			N ₂ : 8.3vol%
			N ₂ : 16.7vol%

Fig. 3-3-15 Pictures of deposition with different concentration of additive nitrogen gas.

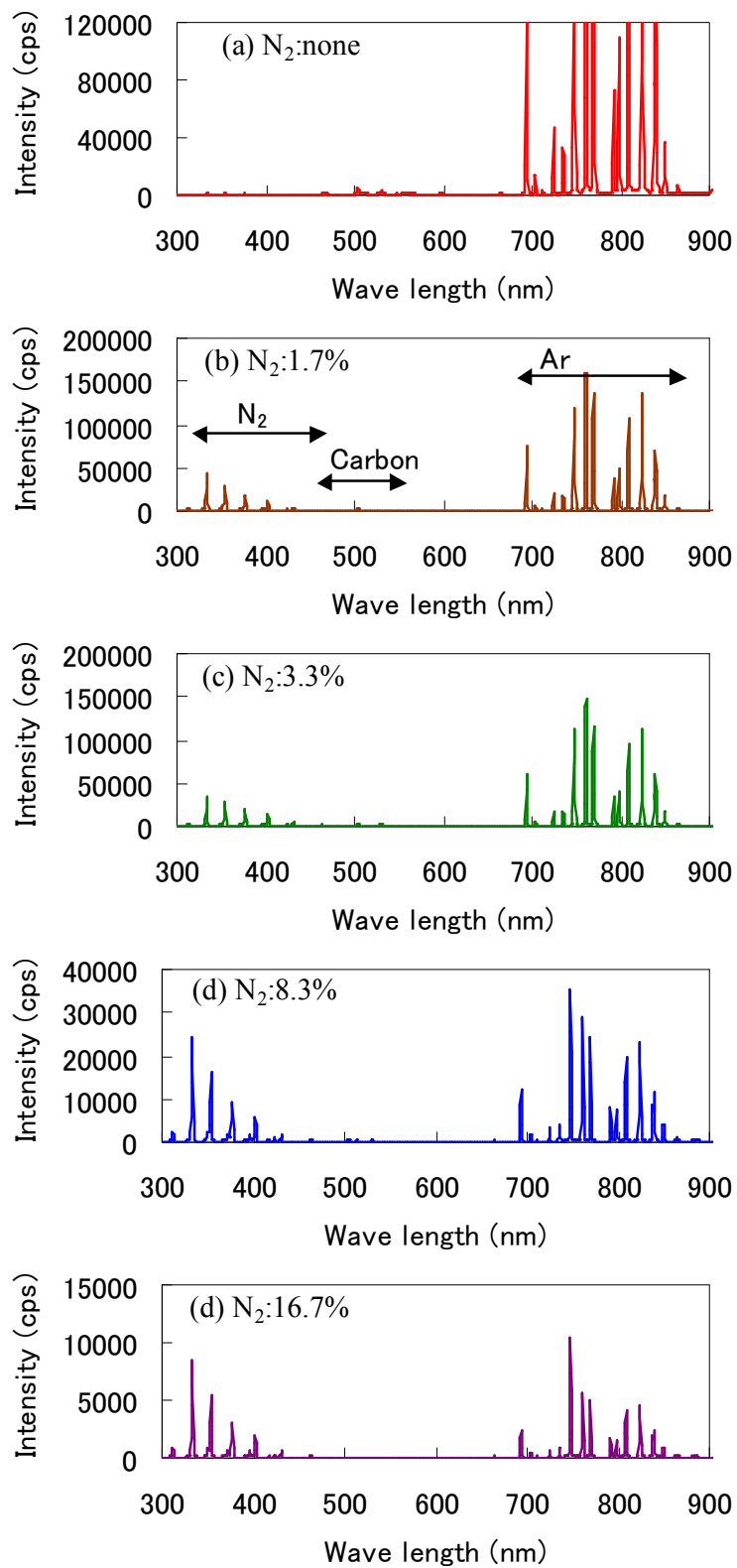


Fig. 3-3-16 Comparison of OES spectra in different concentration of additive nitrogen.

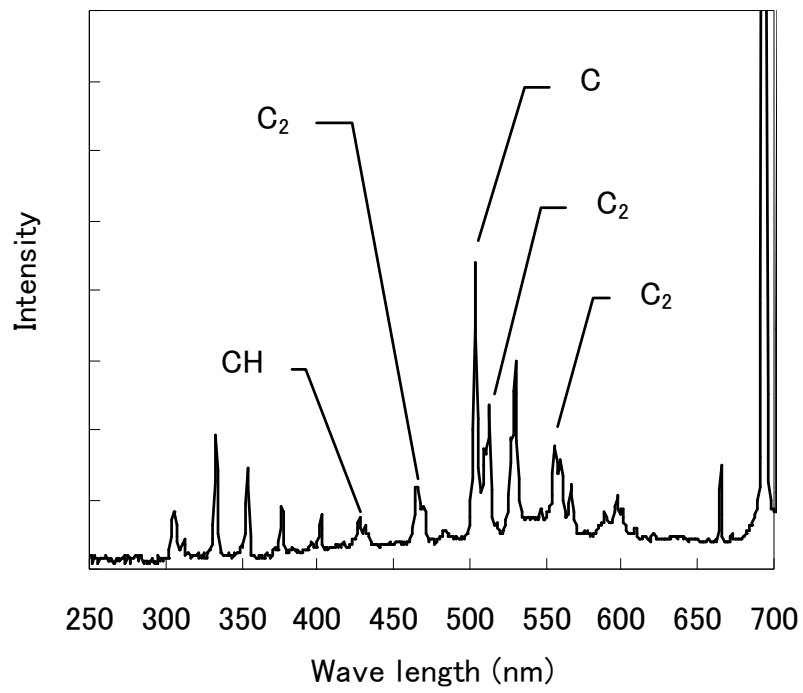


Fig. 3-3-17 Typical OES spectrum in the rang of 250-700nm.

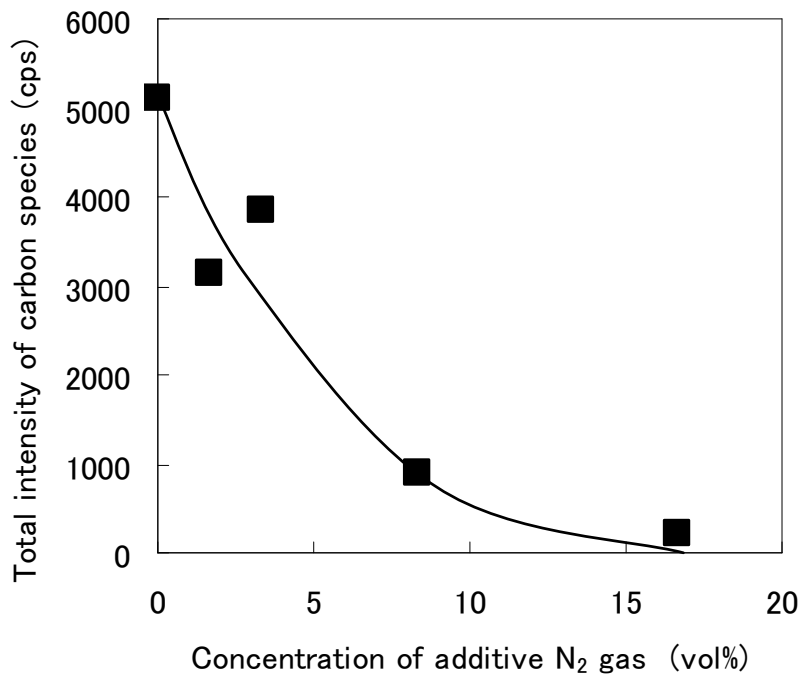
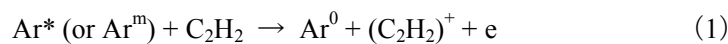


Fig. 3-3-18 Relation between concentration of additive nitrogen gas and total intensity of carbon active species.

このようにアルゴンワーキングガス中に窒素を添加すると全体のプラズマ発光強度が低下することが明らかになったが、コーティング膜の組成に対しては活性種の生成量よりも活性種の種類と比率がより強く影響を与えると考えられる。ワーキングガス中への窒素添加によりコーティング膜の窒素含有量が増加することから、成膜反応に関わる窒素活性種と炭素活性種との比率によってコーティング膜の窒素含有量は変化すると考えられる。そこで窒素活性種と炭素活性種(C₂、CH、Cラジカルの合計)のOES発光強度比(N₂ 2nd/C活性種)とXPSを用いて測定したコーティング膜の窒素含有量の関係を調べた。Figure 3-3-19にコーティング中窒素含有量とN₂ 2nd/C活性種の値の関係を示す。N₂ 2nd/C活性種の値が大きくなる、すなわち窒素活性種の割合が増加するにつれて、窒素含有量は増加する傾向が確認できた。このことから、N₂ 2ndとC₂、CH、Cラジカルのいずれかもしくは全てのラジカルが成膜反応に寄与していると言える。

従来の様々な真空プロセスCVDによるアモルファスカーボン成膜において、アセチレン原料の分解反応が多く研究者によって報告されている[17-21]。その主な反応を以下に示す。

Primary reactions:



Secondary reactions:



ここで、記号*は原子やラジカルの励起種を示し、mは準安定活性種を示す。これらの反応以外にも様々な副反応が起こるが、真空プロセスCVDによるアモルファスカーボン成膜に関与する主要な炭素活性種はC₂HラジカルとCHラジカルである。上記のアセチレン分解反応がCAPPLATによる成膜にも当てはまると仮定すれば、本実験で確認できた炭素活性種(C₂、CH、Cラジカル)のうちCHラジカルが成膜に対し最も寄与が大きいと考えられる。そこでそれぞれの炭素活性種の発光強度と成膜速度の相関を確認した。Figure 3-3-20にそれぞれの炭素活性種発光強度と成膜速度の関係を示す。Figure 3-3-20(a)、Fig. 3-3-20(b)、Fig. 3-3-20(c)はそれぞれCHラジカル(428 nm)、Cラジカル(504 nm)、C₂ラジカル(513 nm)との相関を示す。CHラジカルの発光強度と成膜速度にはリニアな相関が見られた。一方で、CラジカルとC₂ラジカルでは発光強度と成膜速度に明

瞭な相関は見られなかった。これらの結果から、本実験で確認された炭素活性種においてCHラジカルが成膜に最も寄与している活性種と考えられる。このことは、CAPPLATアルゴンプラズマによるアセチレン原料からのアモルファスカーボン成膜において、(1)式から(6)式に示した真空プラズマCVDと同様の成膜反応が進行していることを示唆している。

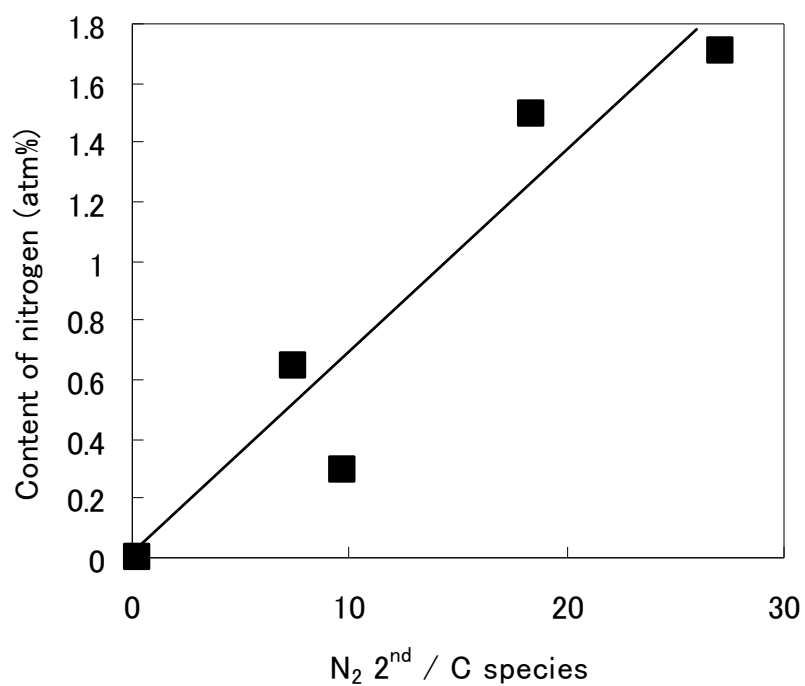


Fig. 3-3-19 Relation between N_2^{2nd}/C species and content of nitrogen in coatings.

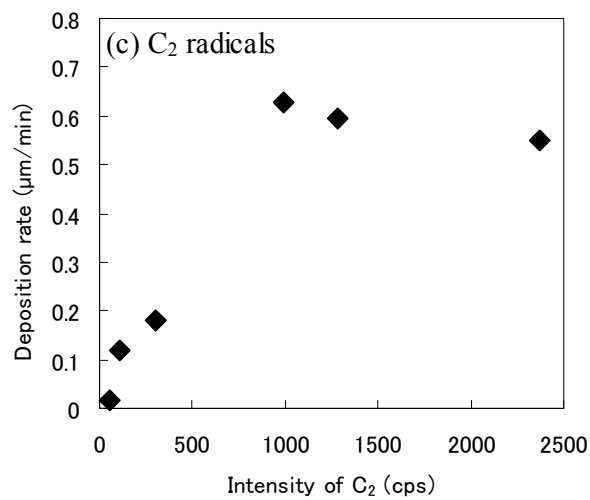
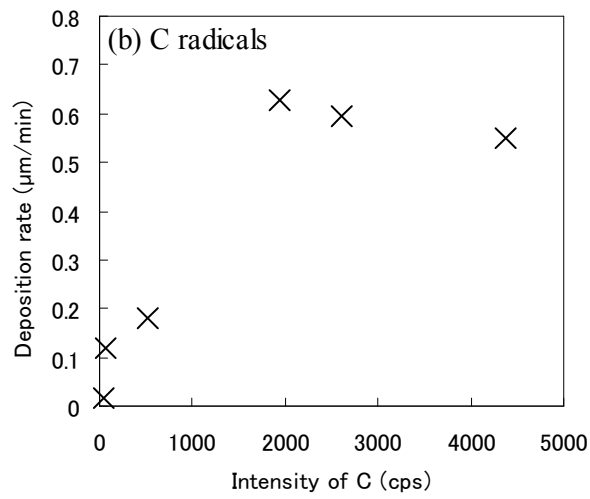
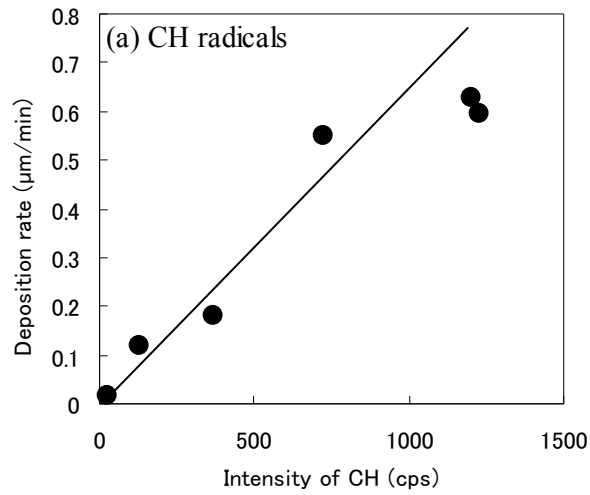


Fig. 3-3-20 Relations between intensity of active carbon species and deposition rate. (a) CH radicals, (b) C radicals, (c) C₂ radicals.

3.3.3 結論

大気圧低温プラズマトーチ (CAPPLAT) によるa-C:H成膜において、アルゴンワーキングガスへの窒素添加によるコーティング膜組成と成膜特性の変化を確認した。

アルゴンワーキングガスに窒素を添加すると激しい発光を伴うフィラメント状プラズマが、徐々に均一なグロー状に変化する。このプラズマ状態変化を反映してコーティング表面状態や成膜速度、組成が変化する。

アルゴンワーキングガス中への窒素添加が少量の場合、窒素添加は成膜速度を増大させ表面粗さを大きくする効果がある。これは窒素を添加しないもしくは少量添加の場合にプラズマは不均一かつ強いフィラメント状放電となり、フィラメント放電部でアセチレン活性種の反応が著しく促進されるためと考える。しかしながら、窒素添加量をさらに増やすとプラズマは均一なグロー状となるためコーティング表面は滑らかになっていく。また窒素を添加すると、窒素のクエンチ効果によりアルゴン活性種が消費されるため、その結果炭素活性種の生成が少なくなり成膜速度が低下する。

またアルゴンワーキングガスへの窒素添加によりコーティング膜に窒素が取り込まれる。これはアルゴンワーキングガスへ窒素を添加することで窒素活性種が生成し、炭素活性種に対する窒素活性種の割合が増加していくためである。また窒素添加により、水素含有量もわずかながら増加することが明らかとなった。プラズマによりC₂、CH、Cラジカルが生成するが、これらのうちCHラジカルがa-C:H成膜反応に最も寄与していると考えられる。

3.4 前駆体種類の影響

現在の真空プロセスにおけるアモルファスカーボン成膜技術において、前駆体の種類によってアモルファスカーボンの特性は異なることが多くの研究により明らかになっている。よって工業的には、固体グラファイトからアセチレン、メタン、ベンゼンなどの炭化水素ガスまで様々な前駆体が目的や用途、成膜方法に応じて使い分けられている。大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜においてもアセチレン[18]をはじめメタン[18]やエチレン[3]など、様々な前駆体が検討されている。しかしながら共通の大気圧低温プラズマ成膜装置を用いて異なる前駆体を比較した研究はほとんど見られない。同じ成膜装置で異なる前駆体を比較検討することは、アモルファスカーボンの特性を制御するためだけでなく、成膜メカニズムを知るためにも重要である。

そこで本実験では、CAPPLATによるアモルファスカーボン成膜における前駆体種類（アセチレン、メタン、トルエン）がコーティング膜の組成や成膜特性に与える影響について確認する。

3.4.1 実験

3.4.1.1 基材

本実験ではガラス基材を用いた。基材の詳細は2.2.1に準じた。前駆体として、10vol%アセチレン/アルゴン混合ガス、10vol%メタン/アルゴン混合ガスおよびトルエン（和光純薬工業株式会社1級）を使用した。

3.4.1.2 コーティング膜の作製

気体であるアセチレンおよびメタンを前駆体を用いた成膜は、前節3.3.1.2のFig. 3-3-1で示した装置を用いた。液体であるトルエン用成膜装置をFig. 3-4-1に示す。トルエンは30 mlガラスバイアルに20g入れ、湯浴で48°Cに保持した状態で0.5 L/minのアルゴンでバブリングし、そのままガラスキャピラリーチューブからプラズマジェット内に導入した。アセチレンおよびメタンのアルゴン混合ガスは、シリコンゴム栓に水平方向から挿し込まれたガラスキャピラリーチューブから0.5 L/minで添加した。なお本実験での前駆体導入条件は、全ての前駆体において導入量が2 mmol/minとなるように調整した。ワーキングガスとしてアルゴンガスもしくはアルゴン+窒素混合ガス(体積比で5:1)をトーチ上部から6 L/minの流量で流し、内部電極に±8 kV、周波数20 kHz、デューティー50%のパルス電圧をかけてプラズマジェットを発生させた。Table 3-4-1にガス流量条件を示す。そのほかの成膜条件は2.2.2に準じた。

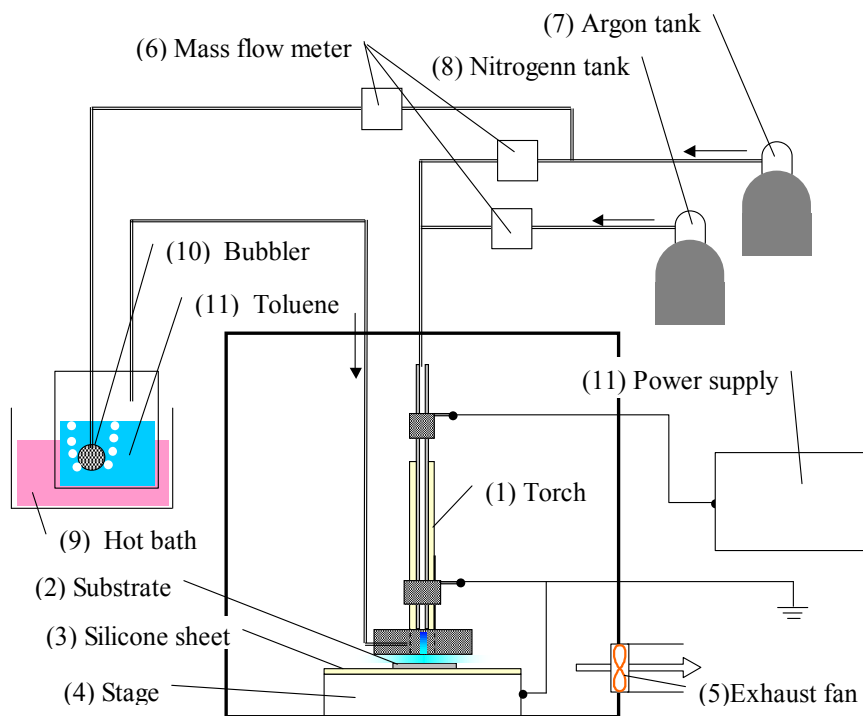


Fig. 3-4-1 Cold atmospheric pressure plasma-enhanced CVD equipment for toluene precursor.

Table 3-4-1 List of gas flow conditions.

Flow rate (L/min)		Precursor
Ar	N ₂	
6	0	C ₂ H ₂
5.5	0.5	C ₂ H ₂
6	0	CH ₄
5.5	0.5	CH ₄
6	0	Toluene
5.5	0.5	Toluene

3.4.1.3 コーティング膜の分析

得られたコーティング膜の膜厚と表面粗さは共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) により測定した。コーティング膜の組成は、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) およびラマン散乱分光法により分析した。元素組成はX線光電子分光法 (XPS) により分析した。それぞれの分析条件は 2.2.3 に準じた。

3.4.1.4 成膜挙動の確認

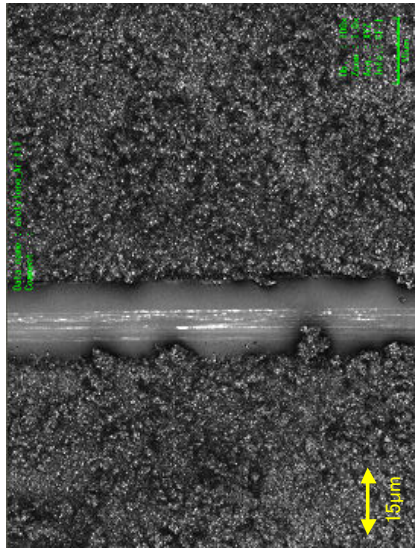
3.2.1.4 に準じて、成膜中に生成した活性種を発光分光分析 (OES) により分析した。

3.4.2 結果および考察

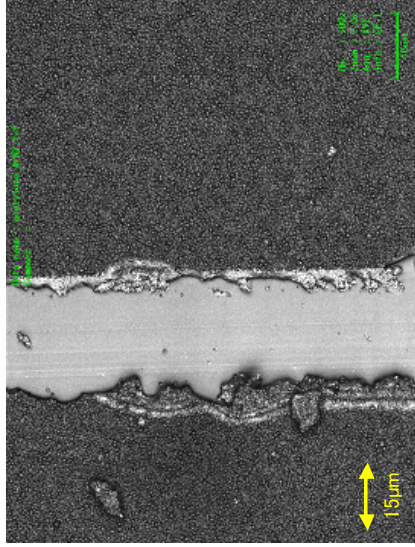
3.4.2.1 コーティング膜の表面状態と成膜速度

本実験において、メタン前駆体とアルゴン+窒素混合ワーキングガスを用いた条件ではコーティング膜は得られなかったが、そのほかの条件ではコーティング膜が得られた。よってメタン前駆体とアルゴン+窒素ワーキングガスの成膜条件は評価対象から外した。得られたコーティング膜表面をステンレスナイフで引掻き、引掻き傷部位をCLSMで観察した。Figure 3-4-2 およびFig. 3-4-3 にCLSM観察像および3D凹凸像を示す。前節と同様に、本実験においてもワーキングガスがアルゴンのみの場合と比べ、ワーキングガスに窒素を添加すると滑らかな表面が得られた。しかしながらメタンを用いた場合は、ワーキングガスがアルゴンのみの場合でも滑らかな表面が得られた。メタンから得られたコーティング膜の引掻き傷を見ると、切削作用により生じた切粉が引掻き傷の脇に堆積しており、このことからメタンから得られたコーティング膜は柔らかい樹脂状であると推測される。

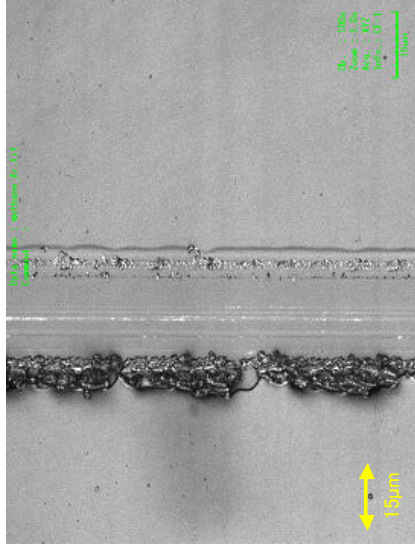
Figure 3-4-4 にCLSMを用いて測定した表面粗さ (算術平均粗さRa) の比較を示す。アセチレンとトルエンの結果を見ると、アルゴンのみの場合には表面粗さは大きく、窒素を添加することで表面粗さは小さくなる傾向が見られた。前駆体で比較するとアセチレンの場合が最も表面粗さが大きくなる傾向である。またメタンの場合はワーキングガスがArのみにも関わらず表面粗さは最も小さい値であった。窒素添加により表面粗さが小さくなるのは、プラズマがより均一なグロー状になるためである。しかしながらメタン前駆体でワーキングガスがアルゴンのみの場合、プラズマは緑色の激しいストリーマー状であった。それにも関わらず、表面粗さの小さい滑らかなコーティングが得られたことから、メタンの場合は成膜メカニズムが他と異なっていると推測される。



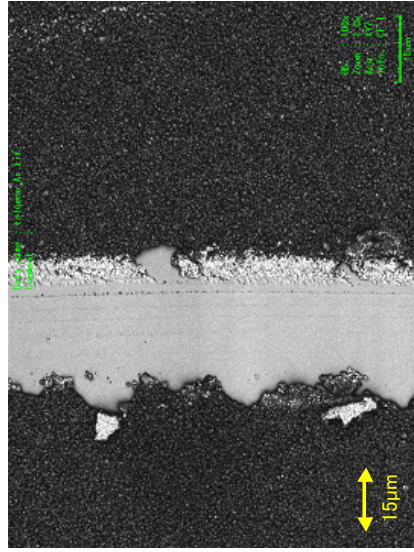
(a) C₂H₂, Ar



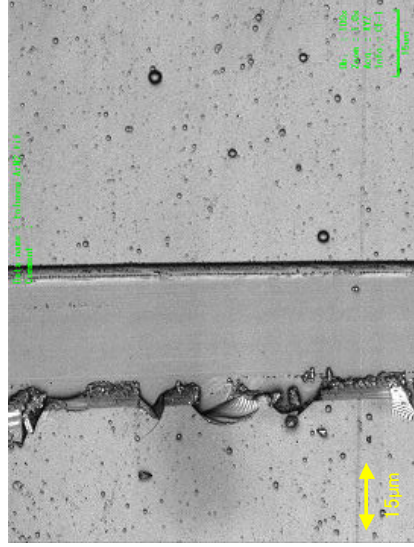
(b) C₂H₂, Ar + N₂



(c) CH₄, Ar



(d) Toluene, Ar



(e) Toluene, Ar + N₂

Fig. 3-4-2 CLSM 2D images of scratched coatings.

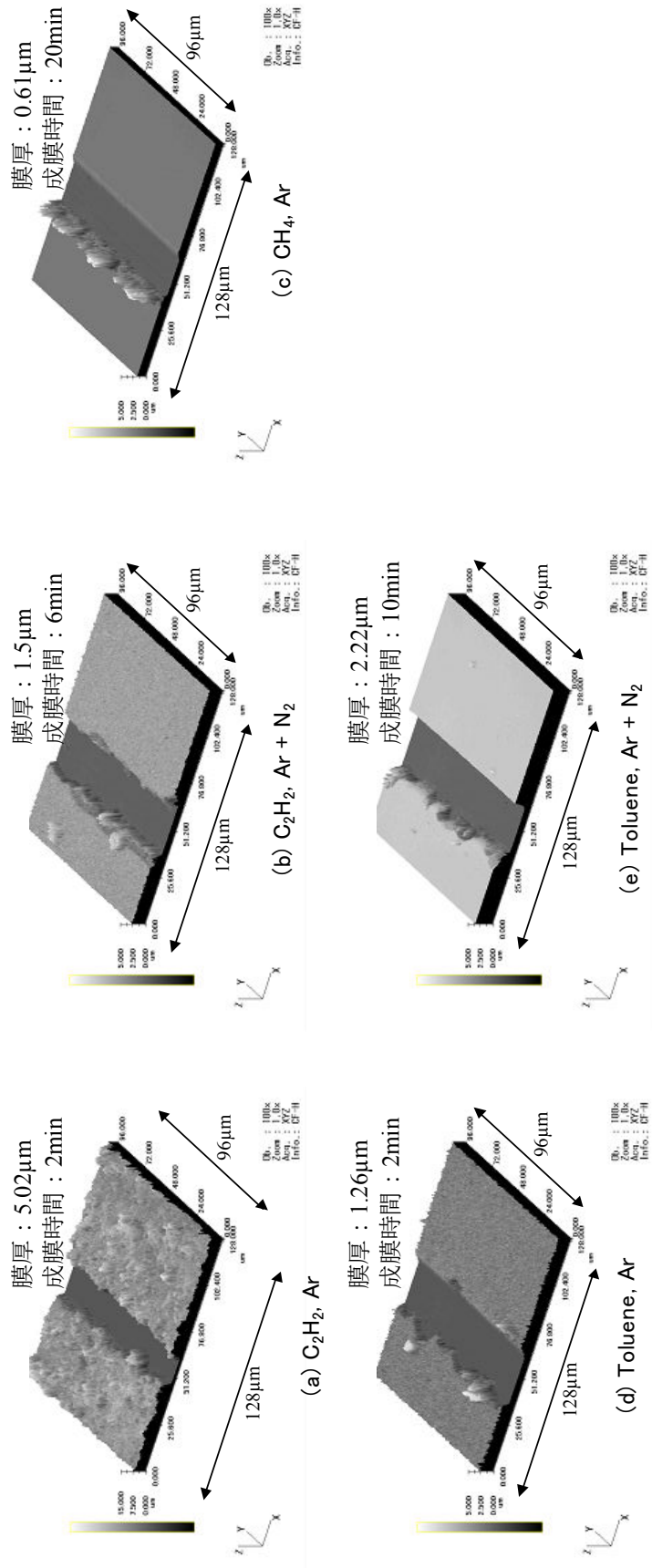


Fig. 3-4-3 CLSM 3D images of scratched coatings.

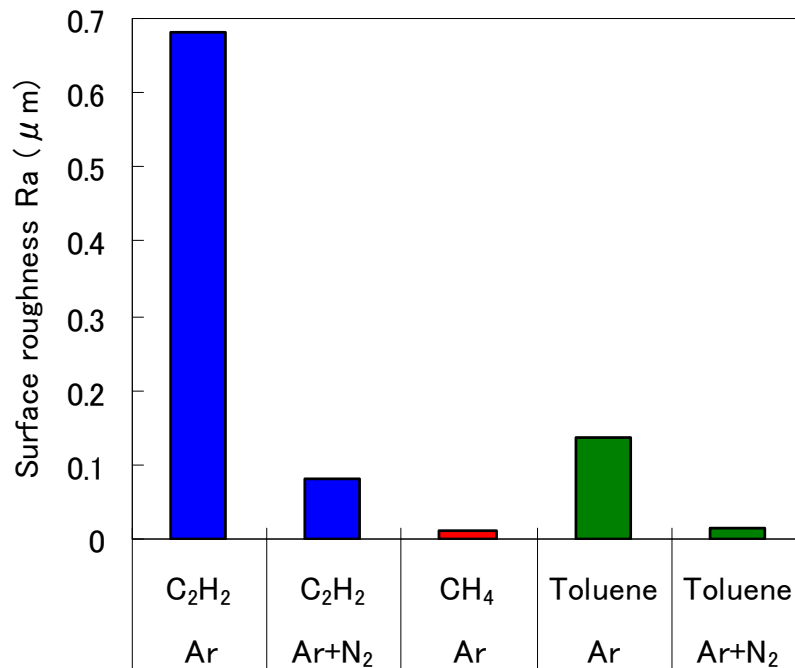


Fig. 3-4-4 Comparison of surface roughness of coatings deposited from different precursors.

コーティング引掻き傷の段差から、コーティング膜厚を求めた。さらに得られた膜厚と実際に要した成膜時間から成膜速度を求めた。得られた成膜速度の比較をFig. 3-4-5に示す。前駆体種類で比較すると、アセチレンの場合が最も成膜速度が速く、最も成膜が遅いのはメタンの場合であった。しかしながら、アルゴンに窒素を添加した場合、アセチレンとトルエンの成膜速度は同等であった。最も早い成膜速度はアセチレン/アルゴンの条件での $2.5 \mu\text{m}/\text{min}$ で、逆に最も遅いのはメタン/アルゴンの $0.03 \mu\text{m}/\text{min}$ で、両者間にはおよそ 80 倍の開きがあった。このように同じ成膜条件でも前駆体の違いによってコーティング膜表面や成膜速度は大きく異なることが明らかになった。

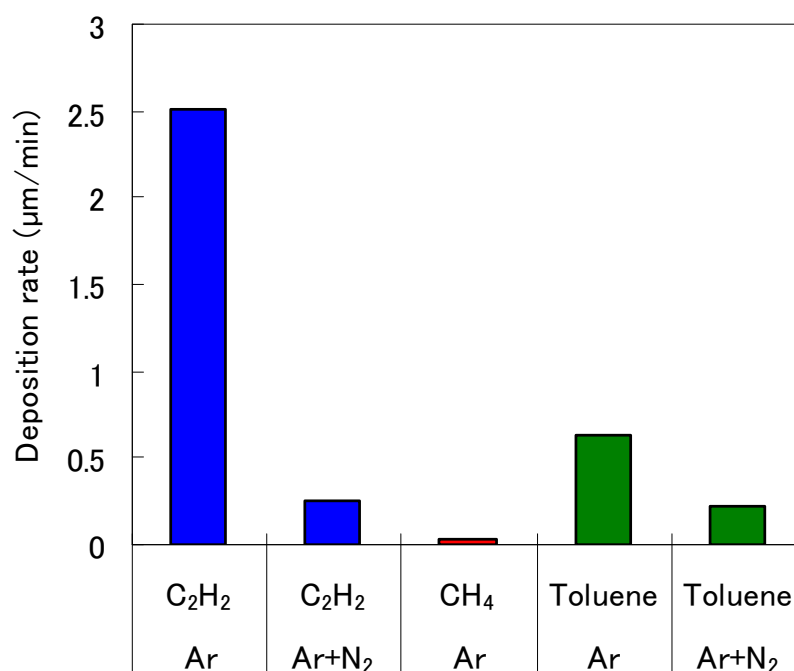


Fig. 3-4-5 Comparison of deposition rate among different precursors.

3.4.2.2 コーティング膜の組成

異なる前駆体から得られたコーティング膜表面のFTIRスペクトルをFig. 3-4-6 に示す。また、 $2700\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の範囲および $1500\sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲を拡大したスペクトルをそれぞれFig. 3-4-7 (a)とFig. 3-4-7 (b)に示す。前駆体の種類に関わらず、すべてのコーティングにおいて $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ にC-H結合に起因する吸収ピークと 1700 cm^{-1} 付近にカルボニル結合に起因する吸収ピークが見られた。それ以外は特徴的な吸収ピークは見られず、コーティング膜は炭素、酸素、水素で構成されていると推測される。

しかしながら拡大したFTIRスペクトル見ると、前駆体種類やワーキングガスの違いによりFTIRスペクトルが異なっていることが分かる。 $2700\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の範囲に着目すると、それぞれCHに起因する吸収ピークの位置や強度が異なるのが分かる。もっとも顕著な差異はメタン/アルゴンの条件で得られたコーティング膜は他のものよりも明らかにCH起因ピークの吸収が強いことである。このコーティング膜は膜厚が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ で最も薄いにも関わらず吸収が最も強いことから、C-H

結合が最も多いと言える。また他のコーティングと比べ 2870 cm^{-1} (Symmetric $\text{sp}^3\text{ C-H}_3$ stretching) の吸収と 2960 cm^{-1} (Asymmetric $\text{sp}^3\text{ C-H}_3$ stretching) の吸収[15,25-26]が強いことから、メタン/アルゴンの条件でえられたコーティング膜は、末端メチル基が多く架橋点間の炭化水素鎖が比較的長い無秩序な三次元炭化水素ポリマーであると考えられる。またトルエンからえられたコーティングに着目すると、 3030 cm^{-1} (Aromatic $\text{sp}^2\text{ C-H}$ stretching) の吸収が確認できた。また $1500\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲を見ると、 1600 cm^{-1} (Aromatic C=C stretching) の吸収が確認できる。これらの結果から、トルエンから得られたコーティング膜は前駆体構造に由来するベンゼン環が一部残存していることが分かる。またベンゼン環由来の吸収ピーク強度の比較から、ワーキングガスにアルゴン+窒素混合ガスを用いたほうがよりベンゼン環が残存していると考えられる。また同じく $1500\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲において、ワーキングガスがアルゴンのみの場合は 1720 cm^{-1} にピークトップが位置するが、ワーキングガスに窒素を添加するとピークトップが 1630 cm^{-1} 付近にシフトしている。アモルファスカーボンにおける 1630 cm^{-1} の吸収ピークはOlefinic C=C 結合に帰属されており[27,28]、このことからワーキングガスの違いによって C=C 結合の状態が変化していると考えられる。

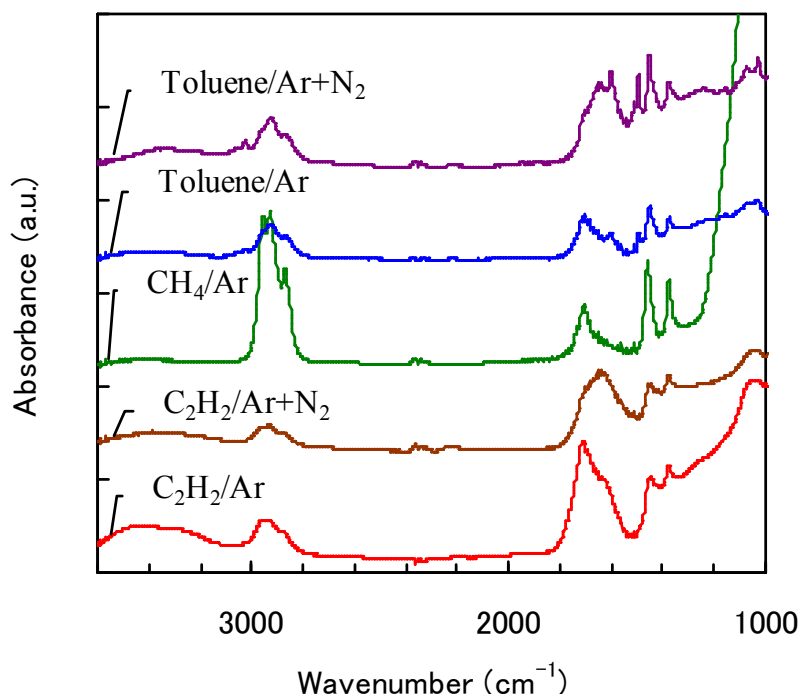


Fig. 3-4-6 FTIR spectra of coatings obtained from different precursors.

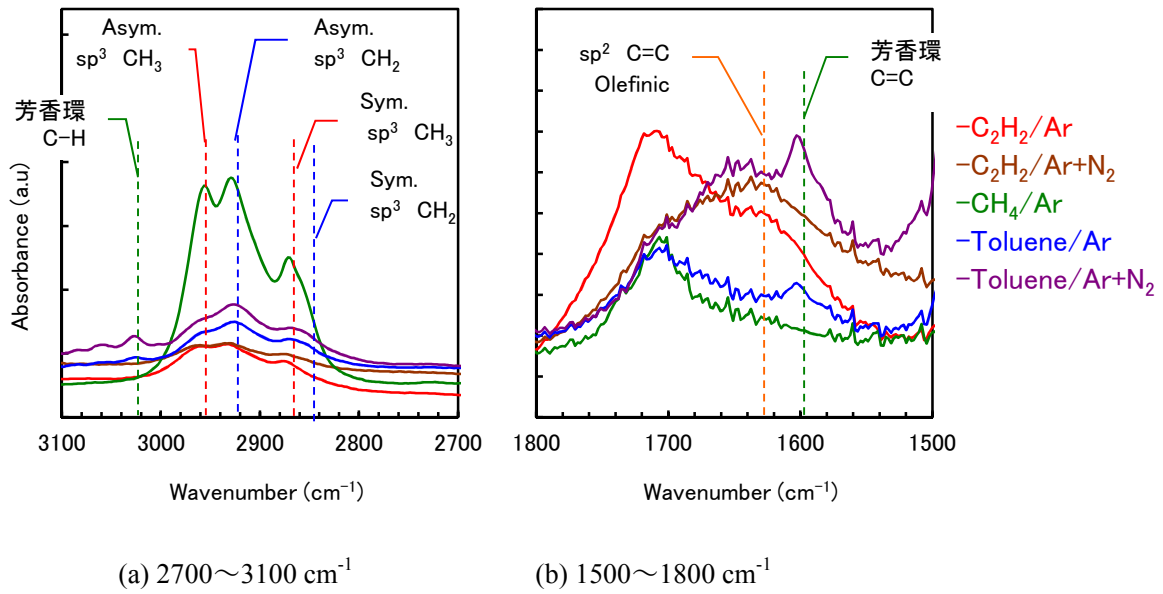


Fig. 3-4-7 Comparison of enlarged FTIR spectra.

ラマンスペクトルの測定を行ったところ、前駆体の違いによりベースライン強度は大きく異なっていたが、どのコーティング膜もいかなるラマン散乱ピークも示さなかった。得られたラマンスペクトルをFig. 3-4-8 に示す。

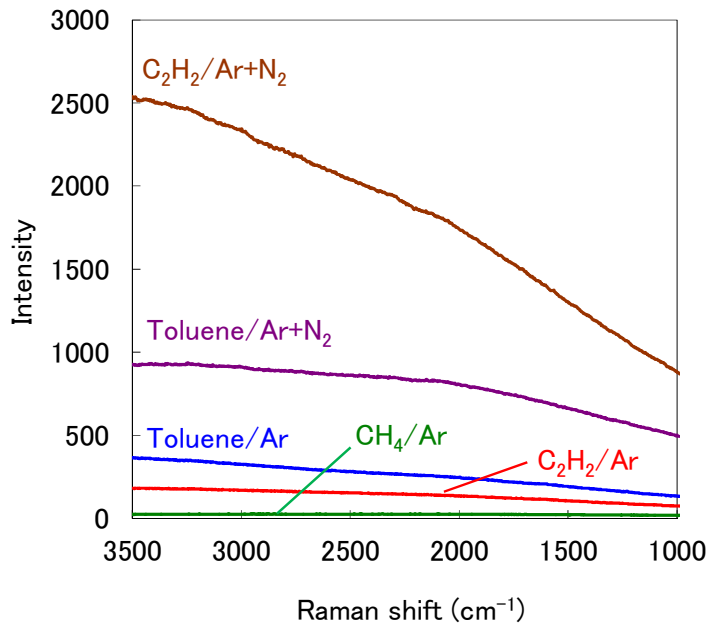


Fig. 3-4-8 Raman spectra of coatings obtained from different precursor.

Figure 3-4-9 に異なる前駆体から得られたコーティング膜のXPSスペクトルを示す。これを見ると、アルゴンのみをワーキングガスに用いたものは炭素と酸素のみが確認されたが、ワーキングガスに窒素を添加したものはN1sピークが確認された。そこでXPSナローズキャンによりコーティング膜中の炭素、窒素、酸素の割合を求めた。Figure 3-4-10 に炭素、窒素、酸素の含有率比較を示す。炭素含有率に大きな違いは見られないが酸素含有量はアセチレンの場合が最も多かった。また、ワーキングガス中への窒素添加によりコーティング膜中に窒素が 5~6 atm%程度含まれることが分かった。

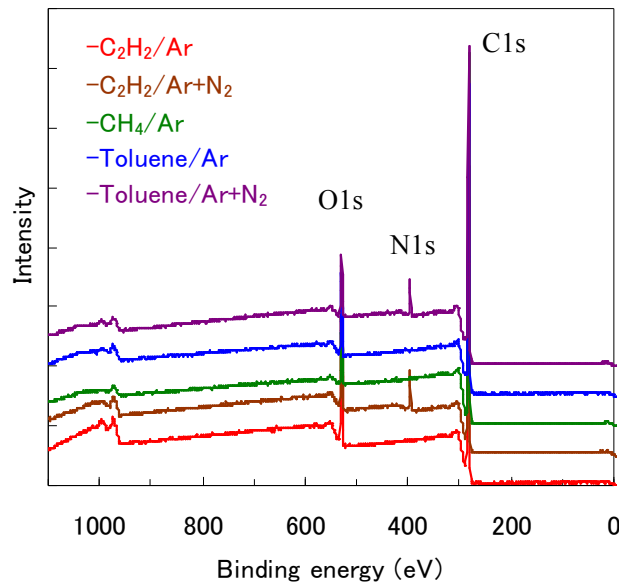


Fig. 3-4-9 XPS spectra of coatings obtained from different precursor.

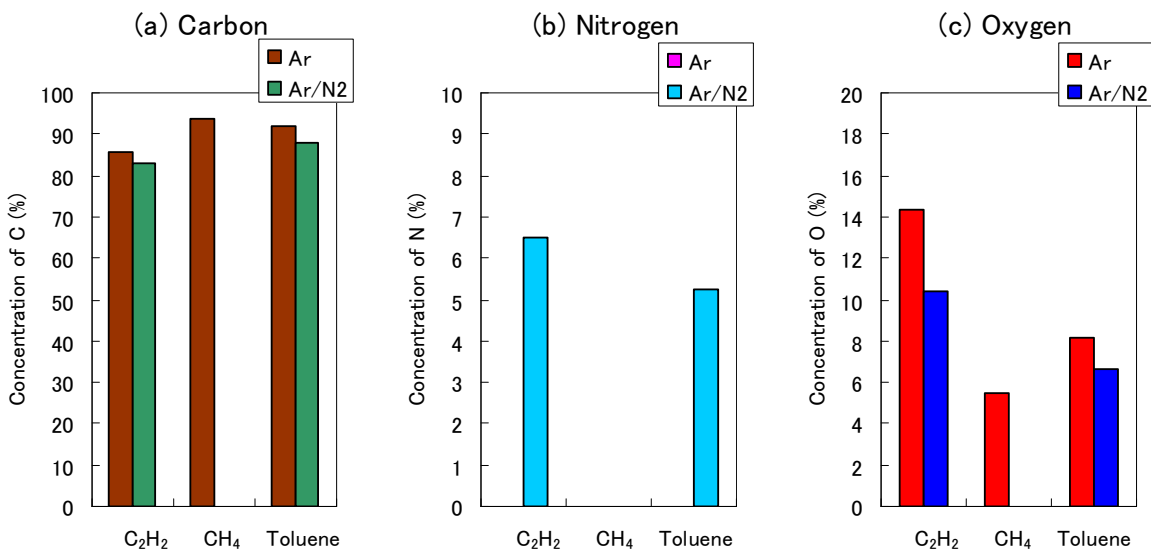


Fig. 3-4-10 Atomic concentration of (a) carbon, (b) nitrogen, (c) oxygen.

ここまで示したFTIRとXPSの結果から、得られるコーティング膜は基本的に炭素、水素と少量の酸素から成り、またワーキングガスに窒素を添加した場合はさらに少量の窒素が含まれることが分かった。しかしながらコーティング膜の化学構造は前駆体の構造を反映しており、メタン原料の場合は末端メチル基が多い構造で、トルエンの場合はベンゼン環を含んだ構造となっている。アセチレンはメタンやトルエンと比較して炭素-炭素結合の密な3次元ネットワーク構造を構成しており、いわゆるアモルファスカーボン構造を作っていると考えられる。前駆体種類によるコーティング膜組成の違いは、それぞれの成膜反応の差に起因すると考えられる。過去の研究で、CAPPLATによるプラズマ重合において前駆体のHOMO (Highest occupied molecular orbital)-LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital)遷移エネルギーの大きさとアルゴン活性種が持つエネルギーの大小関係により前駆体1次構造の保持性が変わることが明らかにされている[29,30]。本実験で用いた前駆体のHOMO-LUMOエネルギー差を半経験的分子軌道計算MOPAC (SCIGRESS Mo Compact V1 Std (Edu) (FUJITSU)) で計算したところ以下のようになった。

HOMO-LUMOのエネルギー差 ΔE :

$$\Delta E(\text{CH}_4): 17.9 \text{ eV} > \Delta E(\text{C}_2\text{H}_2): 13.6 \text{ eV} > \Delta E(\text{Toluene}): 9.8 \text{ eV}$$

CAPPLATで生成する主な活性種は準安定アルゴン原子 Ar^m (11.5 eV) および励起アルゴン原子 Ar^* (13.3 eV) であるので、メタンをLUMOまで励起させるにはエネルギーが不足していることになり、トルエンがもっとも重合反応が進みやすいと言える。ここではビラジカル的重合反応を議論しており、アルゴン活性種のエネルギーよりも十分低い ΔE を持つトルエンは、1次構造が破壊されながらも一部は一次構造を保持しながらラジカル重合的に反応が進むと考えられる。一方アセチレンやメタンからの成膜反応はアルゴン活性種によるペニングイオン化を経由する反応が主であり、イオンが重要な中間体となる[18,20,23,31,32]。ここで、アセチレンのイオン化エネルギーは11.4 eVであり、 Ar^m や Ar^* により直接イオン化されるのに対し、メタンはイオン化の前にアルゴン活性種による水素脱離と会合を繰り返す過程が必要であるため、生成速度はアセチレンに比べ遅く、また多くのエネルギー(活性種)を必要とする。このためメタンの場合は成膜速度が極端に遅く、また大気圧低温プラズマではイオン化するための十分なエネルギーが得られないため水素脱離やイオン化よりも会合が優先し、結果としてポリマー状コーティング膜が生成すると考えられる。

3.4.2.3 成膜挙動

Figure 3-4-11 に異なる前駆体を用いたときの発光スペクトルを示す。発光スペクトルで確認できる主な発光種は、励起アルゴン原子 (4p-4s遷移) (600~900 nm)、窒素第二正帯 (300~400 nm) および炭素活性種 (400~600 nm) であった。全体的な発光強度を比較するとワーキングガスがアルゴンのみの場合に発光が強く、窒素を添加すると発光強度は大幅に低下し、その代わりに窒素の発光が増大する。アルゴンのみの場合で比較すると、前駆体の違いによるアルゴン発光強度の差は見られないが、炭素活性種の発光強度はメタンのときが一番強かった。実際に目で見た発光状態も、メタン/アルゴンの場合は緑色のストリーマー状プラズマが強く発光していた。

Figure 3-4-12 に 400~650 nmの範囲を拡大した発光スペクトルを示す。アセチレン前駆体の場合、前節と同様に炭素活性種として C_2 ラジカル、CHラジカル、Cラジカルが生成していることが確認できた。

一方メタンおよびトルエンの場合は C_2 ラジカルとCHラジカルに加えて H_α の発光も見られたがCラジカルの発光は確認できなかった。メタン/アルゴンおよびトルエン/アルゴンの条件で H_α が見られることから、この両者では前駆体からの水素脱離が盛んに行われていると考えられる。また、メタン/アルゴンの条件で C_2 ラジカルが強く発光しているにもかかわらず成膜速度が遅いことから、反応機構の詳細は分からないが C_2 ラジカルはメタン前駆体での成膜反応にあまり関与していないことが推測される。メタンから得られたコーティング膜の組成が末端メチル基を多く含む無秩序なポリマー状であることから、メチルラジカルのような水素を多く持った炭素活性種が成膜反応を支配しているのではないかと推測される。

またトルエン/アルゴン+窒素の条件では 400~650 nmの範囲に炭素活性種は明確に認められなかった。得られたコーティング膜にモノマー由来のベンゼン環を含む構造が残っていることがFTIRスペクトルで確認されたように、この条件では比較的大きな反応種による重合反応が支配的であり、 C_2 ラジカル、CHラジカル、Cラジカルなどの小さい活性種にまで十分に分解されていないと考えられる。

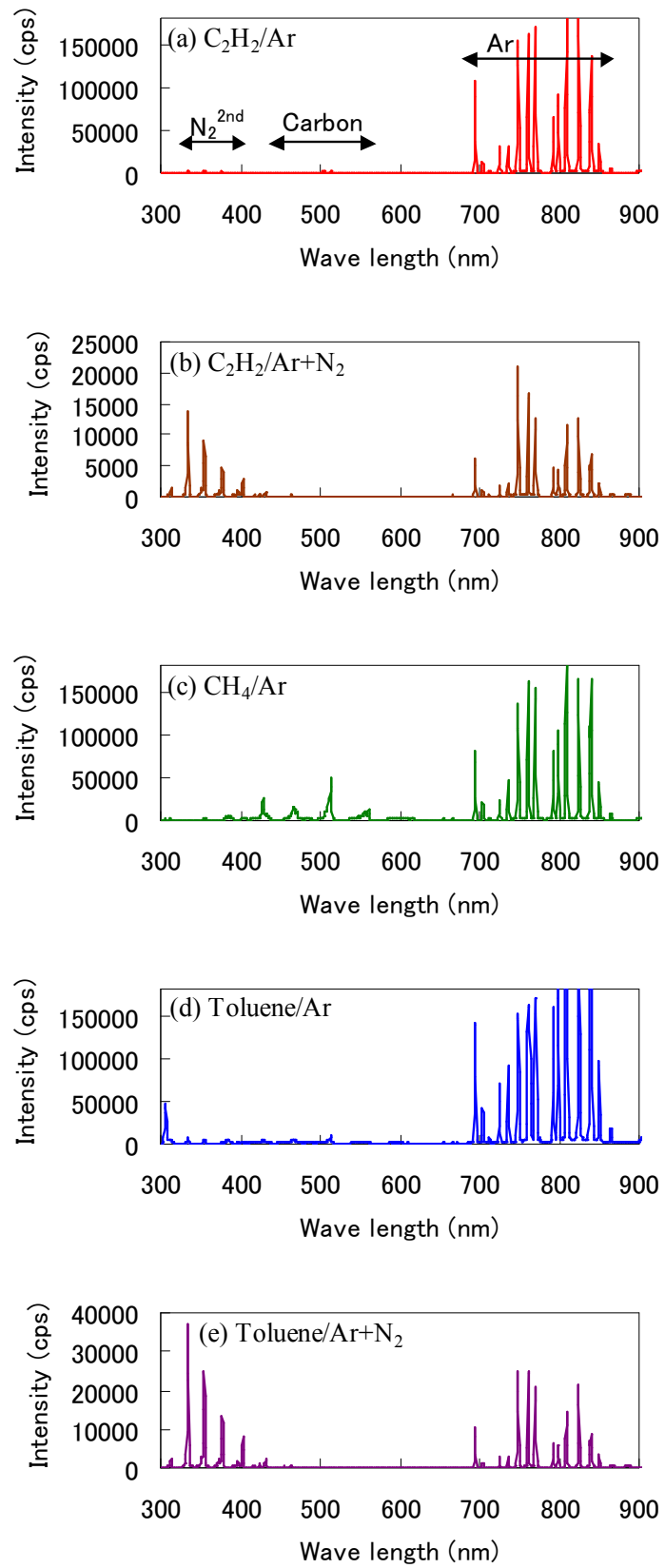


Fig. 3-4-11 Comparison of optical emission spectra in different precursors.

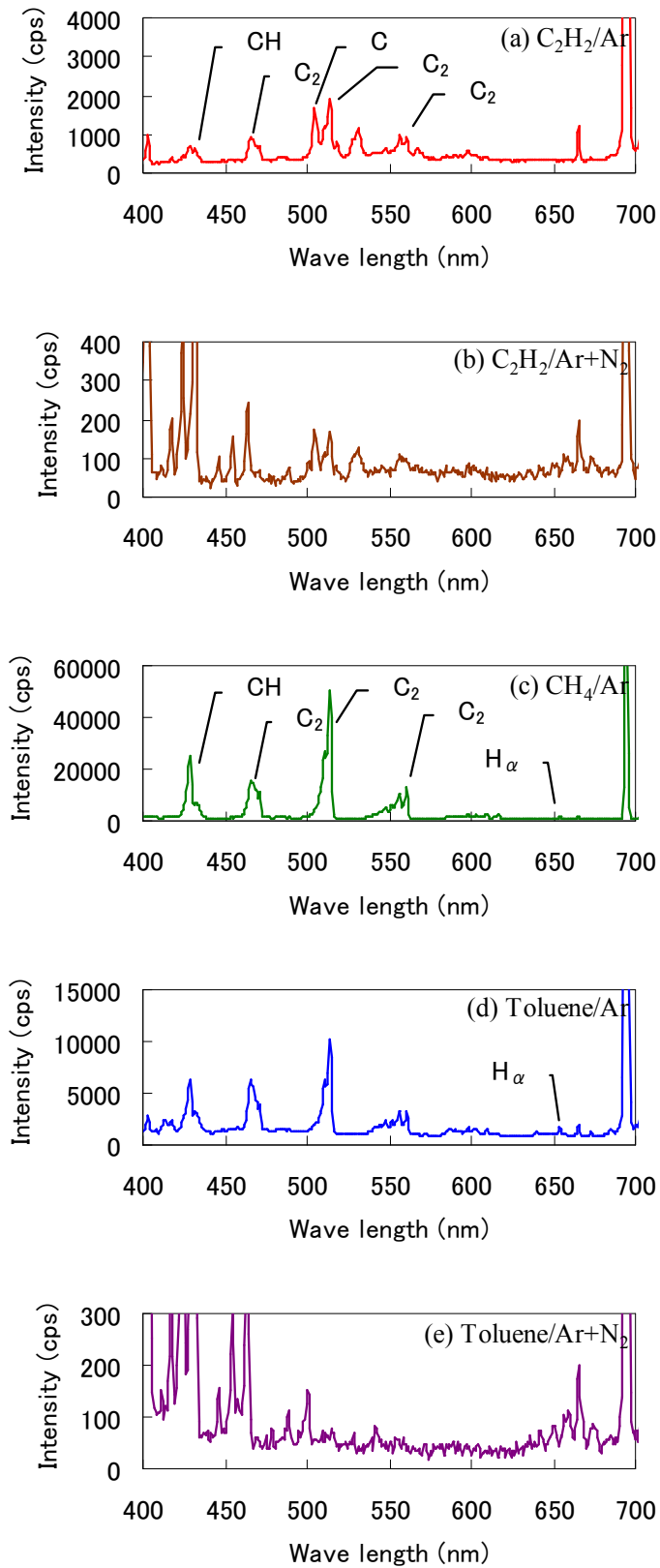


Fig. 3-4-12 Enlarged optical emission spectra in the range of 400-650nm.

3.4.3 結論

前駆体としてアセチレン、メタン、トルエンを用いて成膜を行い、前駆体の種類がコーティング膜の組成および成膜特性に与える影響を確認した。

アセチレンを前駆体を用いた場合はa-C:H膜が得られる。これに対し、メタン/アルゴンの条件で得られるコーティング膜は末端メチル基が多く、無秩序な構造の炭化水素ポリマーと考えられる。前駆体にトルエンを用いると、コーティング膜はトルエン前駆体の一次構造であるベンゼン環を含んだ構造となる。またワーキングガスに窒素を添加すると、一次構造を保持しやすくなりよりベンゼン環を多く含んだコーティング膜となる。

このような前駆体の違いによるコーティング膜組成の差は、成膜反応メカニズムの違いによって引き起こされている。分子軌道計算からトルエンの ΔE はAr^mのエネルギーより十分低いためビラジカルによる重合反応が進みやすく、前駆体の一部は一次構造を保持したまま成膜反応する。メタンでは水素脱離反応が支配的に進み最終的にはC₂ラジカルが多く生成するが、これらは成膜反応の主反応物ではなく、成膜反応はメチルラジカルなどの初期分解物が支配していると考えられる。これらに対しアセチレンはアルゴン活性種による直接イオン化によりa-C:Hの中間体となるイオンを生成しやすいため、メタンやトルエンよりa-C:H膜を生成しやすいと考えられる。

3.5 前駆体供給量の影響

従来の真空プロセスによるアモルファスカーボン成膜に関する研究は非常に多く、様々な成膜条件についてアモルファスカーボン膜への影響が調査されている。その一つとして前駆体量の影響について多くの報告があり、前駆体量が成膜速度のみならずアモルファスカーボン膜の組成にも大きな影響を与えることが明らかにされている[3,15]。しかしながら大気圧低温プラズマに関しては、成膜条件の影響が十分検討されていないのが現状である。

そこで本実験では、CAPPLATによるa-C:H成膜における前駆体供給量がコーティング膜の組成と成膜特性に与える影響について確認することを目的とした。

3.5.1 実験

3.5.1.1 基材

本実験ではガラス基材を用いた。基材の詳細は 2.2.1 に準じた。

3.5.1.2 コーティング膜の作製

本実験で用いた大気圧低温プラズマCVD装置は、2.2.3 で示した装置 (Fig. 2-1, Fig.2-2) を用いた。ワーキングガスとしてアルゴンガスをトーチ上部から 6 L/minの流量で流した。前駆体供給量の影響を確認するために、ガラスキャピラリーチューブから異なる流量 (0.05、0.15、0.3、0.5 L/min) でアセチレンを添加した。Table 3-5-1 にガス流量条件を示す。そのほかの成膜条件は 2.2.2 に準じた。

Table 3-5-1 List of gas flow conditions.

Flow rate (L/min)		Conc. of acetylene (vol%)
C ₂ H ₂	Ar	
0.05	6.0	0.8
0.15	6.0	2.4
0.3	6.0	4.8
0.5	6.0	7.7

3.5.1.3 コーティング膜の分析

得られたコーティング膜の膜厚と表面粗さは、共焦点レーザー顕微鏡（CLSM）により測定した。コーティング膜の組成は、フーリエ変換赤外分光法（FTIR）およびラマン散乱分光法により分析した。元素組成はX線光電子分光法（XPS）により分析した。また、得られたコーティング膜の表面硬さはナノインデンテーション法により測定した。それぞれの分析条件は2.2.3に準じる。

3.5.1.4 成膜挙動の確認

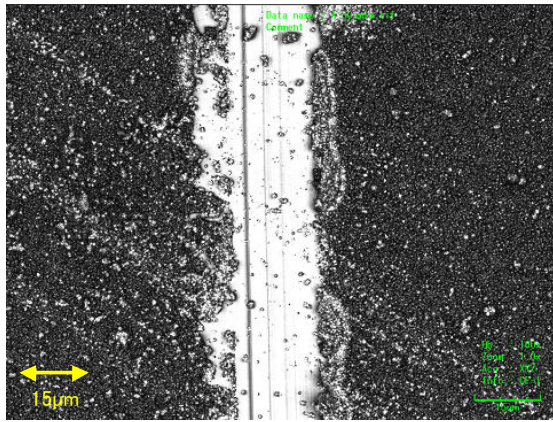
3.2.1.4に準じて、成膜中に生成した活性種を発光分光分析（OES）により確認した。

3.5.2 結果および考察

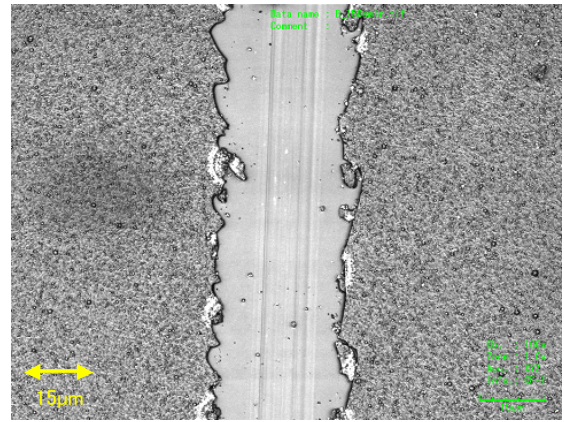
3.5.2.1 コーティング膜の表面状態と成膜速度

本実験においてすべての条件において、基材上に薄膜が得られた。得られたコーティング膜表面をステンレスナイフで引掻き、引掻き傷部位をCLSMで観察した。Figure 3-5-1 およびFig. 3-5-2にCLSM観察像および3D凹凸像を示す。得られたコーティング膜表面は全体的に不均一で微粒子や細孔で構成されている様子が確認できた。しかしながら、アセチレン流量の違いにより表面状態に差が見られた。特にアセチレン流量が最も少ない条件（0.05 L/min）で得られたコーティング膜は表面の凹凸が最も大きいことがCLSM像から伺える。

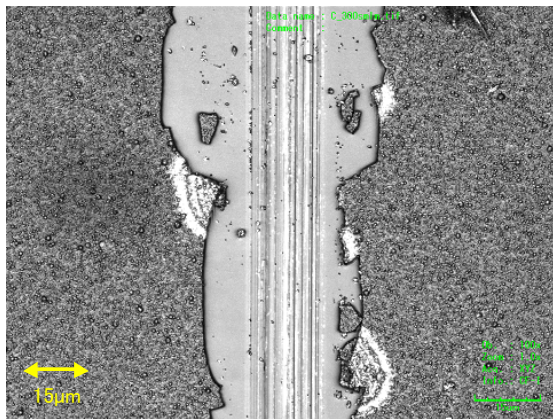
Figure 3-5-3にCLSMを用いて測定した表面粗さ（算術平均粗さRa）とアセチレン流量の関係を示す。実際にアセチレン流量 0.05 L/minの条件で得られたコーティング膜は他の条件で得られたものと比較して特異的に大きな表面粗さを示している。アセチレン流量 0.05 L/minの条件を除くと、アセチレン流量の増大に伴い表面粗さが大きくなる傾向が見られる。このことから、アセチレン流量 0.05 L/minの条件は他の流量条件と何らかの異なる状況が生じていると推測される。実際にアセチレン流量 0.05 L/minの場合のみプラズマが激しいフィラメント状放電を示した。フィラメント状放電が生じると高密度かつ不均一なプラズマ空間となるため、その状態を反映した表面の粗いコーティング膜が成膜されることが考えられる。アセチレン流量を 0.15 L/minまで増やすとプラズマは安定で均一なグロー状放電となり、より滑らかで均一なコーティング膜表面が得られる。さらにアセチレン流量を増やすとアセチレン自身のクエンチ効果によりグロー状アルゴンプラズマは弱まっていく。それと同時にアセチレンから生じた炭素活性種の密度は増加するため、基材に届くまでに活性種同士の反応が進行し大きな粒子状反応物を形成し、これが基材に降り注ぎ表面の粗いコーティング膜を形成すると考えられる。そのためアセチレン流量の増加により再び表面粗さが大きくなると考えられる。



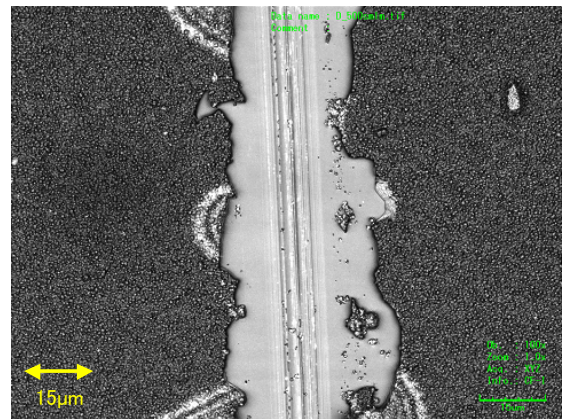
(a) C₂H₂: 0.05L/min



(b) C₂H₂: 0.15L/min



(c) C₂H₂: 0.3L/min



(d) C₂H₂: 0.5L/min

Fig. 3-5-1 CLSM 2D images of scratched coatings.

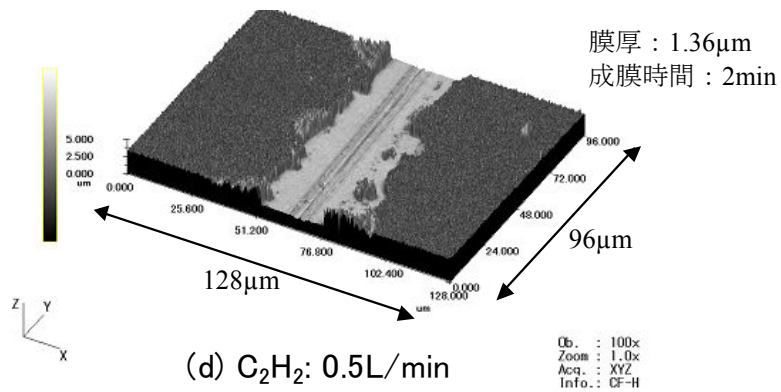
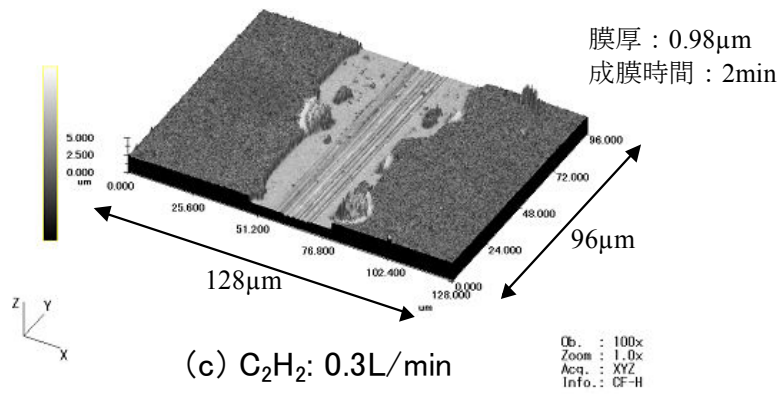
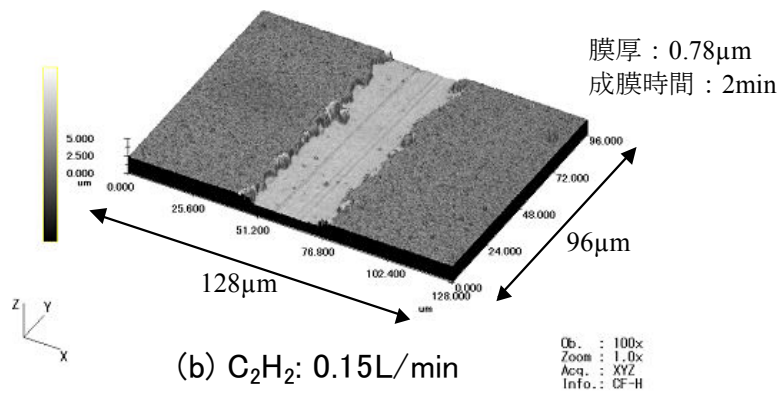
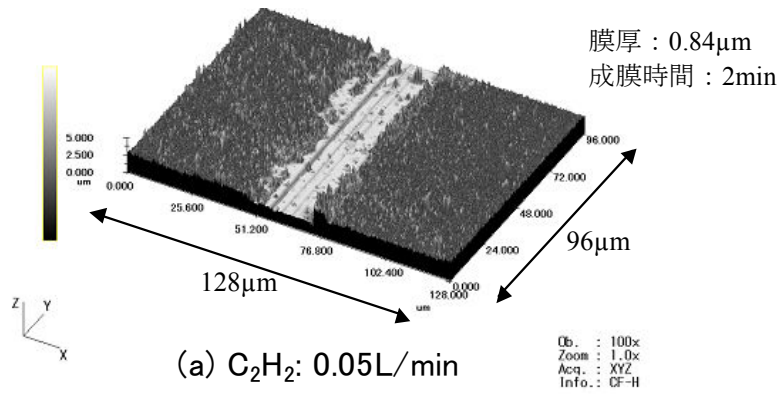


Fig. 3-5-2 CLSM 3D images of scratched coatings.

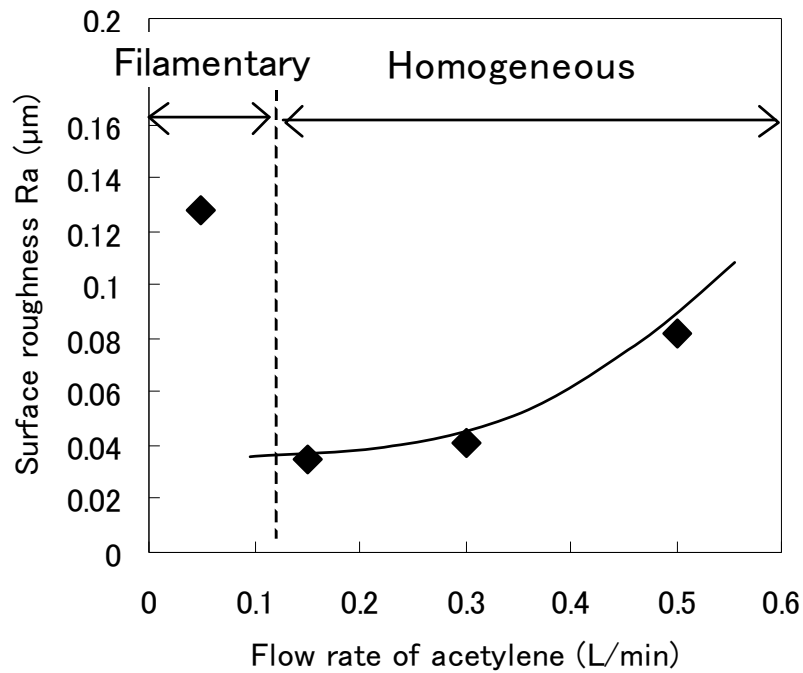


Fig. 3-5-3 Relation between flow rate of acetylene and surface roughness.

Figure 3-5-2 で示した引掻き傷の段差から、膜厚を求めた。また得られた膜厚と実際に要した成膜時間から成膜速度を求めた。得られた膜厚および成膜速度とアセチレン流量の関係を Fig. 3-5-4 に示す。アセチレン流量の増大に伴い成膜速度も増加し、アセチレン流量 0.5 L/min の条件でおよそ 1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度が得られた。原料供給量の増加により成膜速度が上昇することは容易に理解できる結果である。従来の真空プロセスによるアモルファスカーボン成膜では数十～数百 nm/min 程度が一般的な成膜速度であることから、本手法により従来の真空プロセスの数十～百倍の成膜速度向上が達成できると言える。

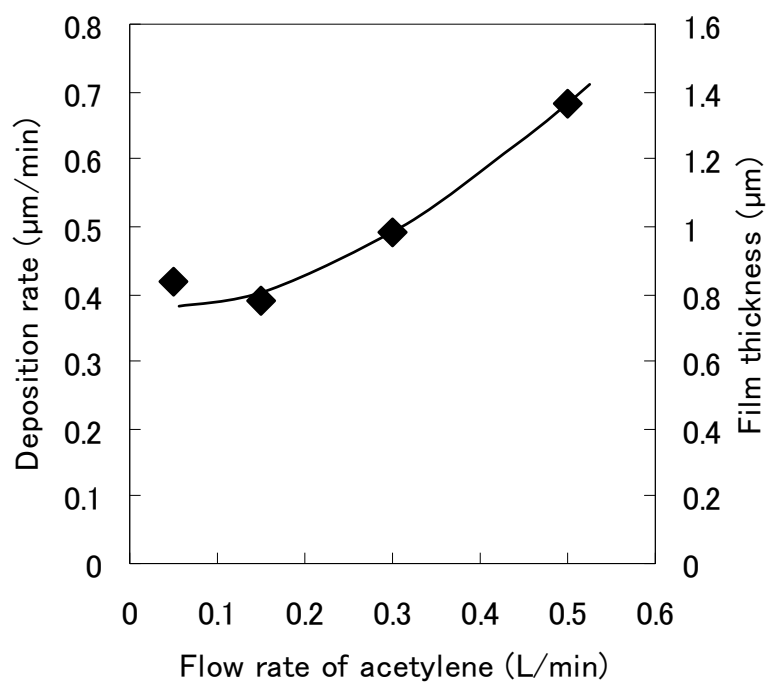


Fig. 3-5-4 Relation between flow rate of acetylene and deposition rate.

3.5.2.2 コーティング膜の組成

異なるアセチレン流量で得られたコーティング膜表面のFTIRスペクトルをFig. 3-5-5 に示す。アセチレン流量に関わらず、すべてのコーティング膜において $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ にC-H結合に起因する吸収ピークと 1700 cm^{-1} 付近にカルボニル結合に起因する吸収ピークが見られた。それ以外には特徴的な吸収ピークは見られず、コーティング膜は炭素、酸素、水素で構成されていると推測される。アセチレン流量の違いによるFTIRスペクトルの変化は見られなかったことから、アセチレン流量を変化させても得られるコーティング膜の組成は大きな変化を生じないと考えられる。

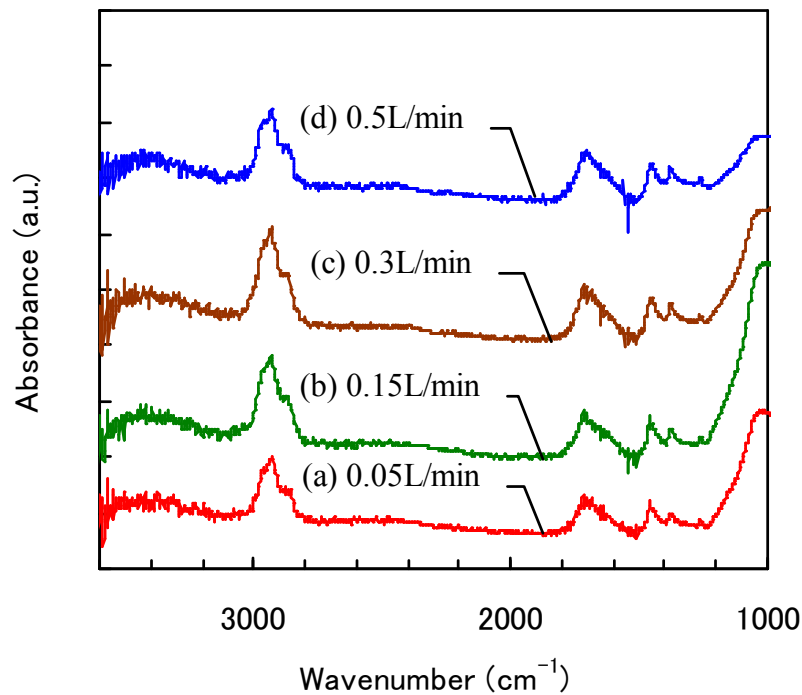


Fig. 3-5-5 FTIR spectra of coatings obtained with different flow rate of acetylene.

Figure 3-5-6 に異なるアセチレン流量で得られたラマンスペクトルを示す。すべての条件において、 sp^2 炭素同士の結合における伸縮振動に起因するGバンドが 1600 cm^{-1} 付近にわずかに見られた。また、ベースライン強度はアセチレン流量によって大きく異なっている。3.3.3.2 で述べたように、Gバンドピーク位置におけるベースライン強度 N 、ベースラインからのGバンドピーク高さ S とし、 $N/(N+S)$ と水素含有量に相関がある [13]。そこで、本実験で得られたラマンスペクトルから $N/(N+S)$ 値を求めた。Figure 3-5-7 に $N/(N+S)$ 値とアセチレン添加量の関係を示す。これを見ると、アセチレン流量 0.05 L/min の条件において $N/(N+S)$ 値が特異的に大きい、全体的にはアセチレン添加量の増加に伴い $N/(N+S)$ が大きくなる傾向が確認できる。この結果は、コーティング膜中の炭素と結合した水素量がアセチレン流量によって変化することを示唆している。つまりアセチレン流量が多いほど得られるコーティング膜中の炭素と結合した水素が多いと推測される。

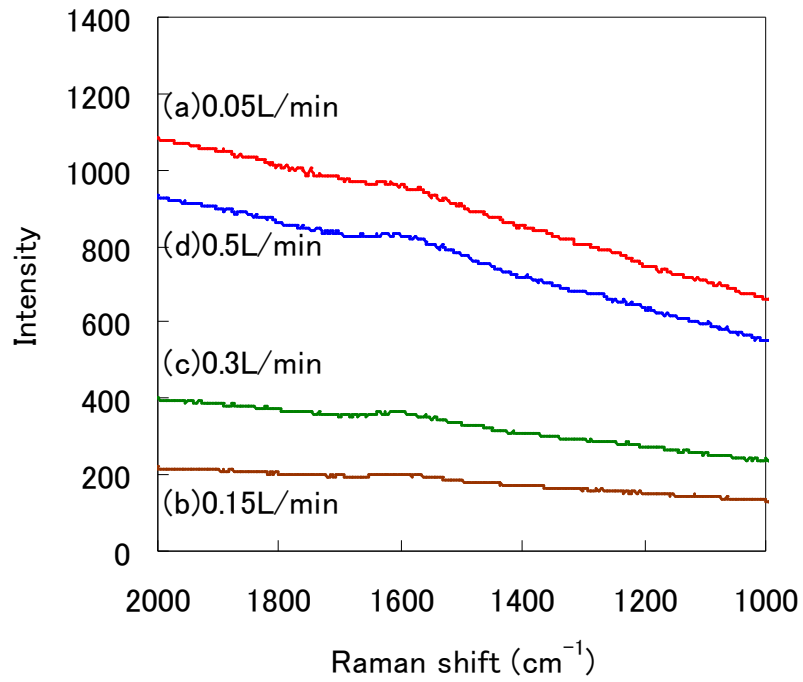


Fig. 3-5-6 Raman spectra of coatings obtained with different flow rate of acetylene.

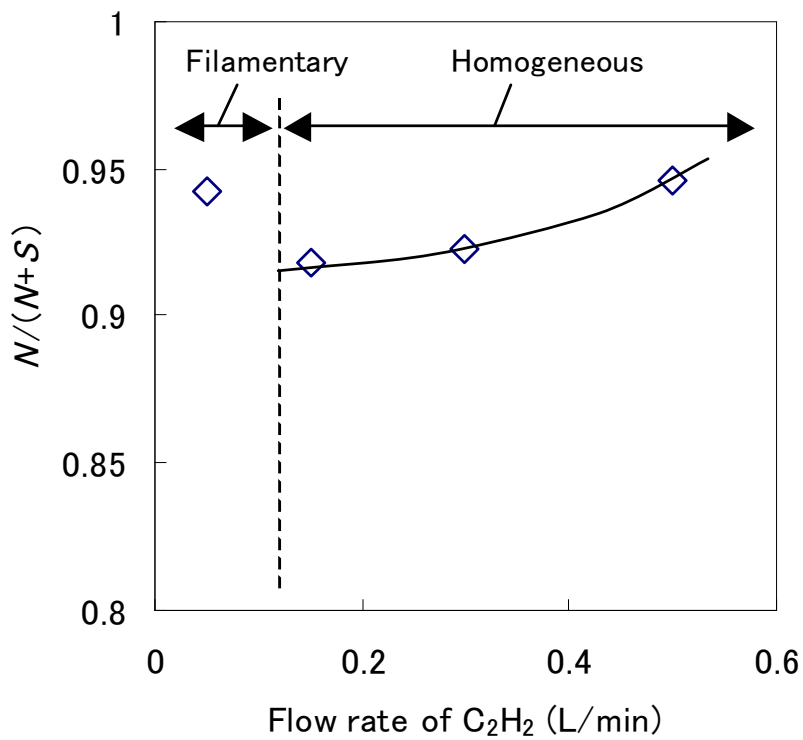


Fig. 3-5-7 Relation between flow rate of acetylene and $N/(N+S)$ calculated from Raman spectra.

Figure 3-5-8 に異なるアセチレン流量で得られたコーティング膜のXPSスペクトルを示す。アセチレン流量に関わらず、すべてのコーティング膜において炭素と酸素のみが確認された。XPSでは水素を検出することが出来ないことを考慮すると、炭素、水素、酸素から成るというFTIRスペクトルからの考察と一致すると言える。XPSにより求めた炭素および酸素の元素組成とアセチレン流量の関係をFig. 3-5-9 に示す。酸素含有率は 10 atm%前後の値を示しているが、アセチレン流量の増加に伴い酸素含有量も微増する傾向が見られる。酸素の発生源については明らかではないが、本実験では溶解アセチレンを用いたため、溶媒であるアセトンからの酸素であると考えられる。FTIR、ラマン分析、XPSの結果からコーティング膜は主に炭素と水素で構成されていることが明らかであり、このことから本実験で得られたコーティング膜はすべてa-C:H膜であると言える。

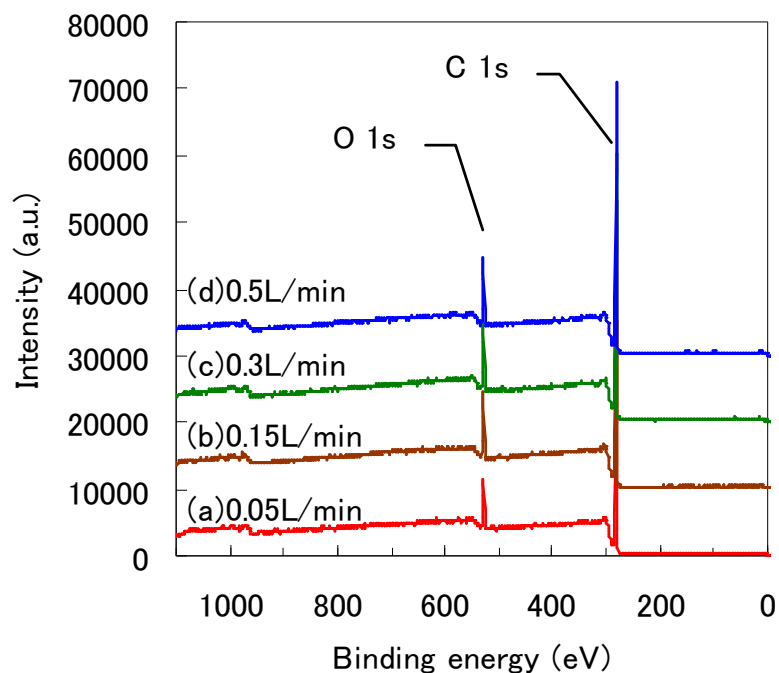


Fig. 3-5-8 XPS spectra of coatings obtained with different flow rate of acetylene.

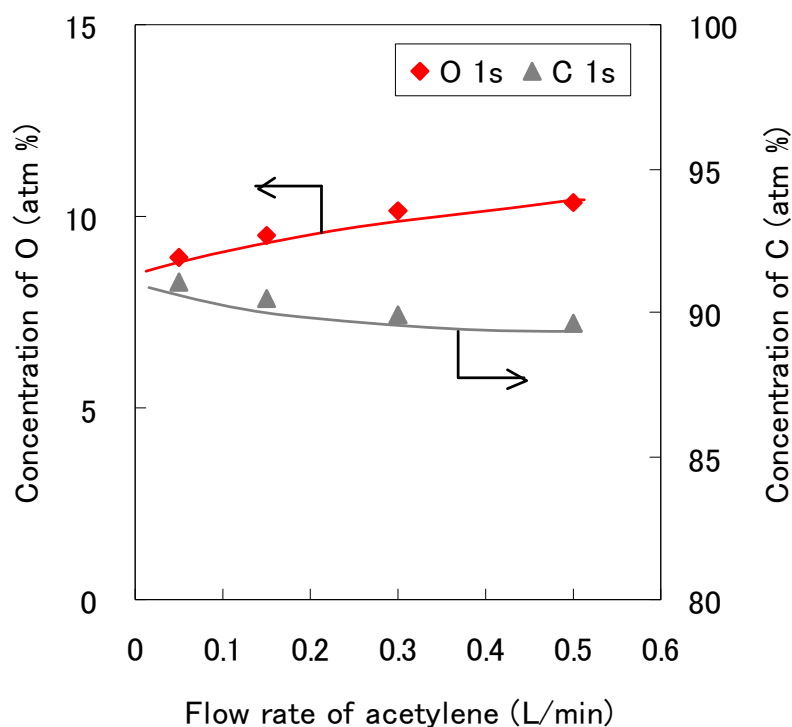


Fig. 3-5-9 Variation of atomic concentration with flow rate of acetylene.

コーティング膜の機械特性を把握することは、実用化を検討するうえで重要である。機械特性として最も重要な項目の一つとして表面硬さが挙げられる。Figure 3-5-10 にアセチレン流量と表面硬さの関係を示す。表面硬さはアセチレン流量 0.15 L/minの条件で最大となり、その硬さは約 1.6 GPaであった。さらにアセチレン流量を増やすと表面硬さは徐々に低下し、アセチレン流量 0.5 L/minの条件では約 1.1 GPaとなった。なお、表面硬さにおいてもアセチレン流量 0.05 L/minの条件は全体の傾向から外れており、最も低い 1 GPaという表面硬さであった。表面硬さとアセチレン流量の関係も前述の表面粗さやラマンスペクトルのベースライン強度と同様の傾向を示している。これらについて、表面硬さと表面粗さおよびラマンベースライン強度の関係として、Fig. 3-5-11 とFig. 3-5-12 にそれぞれ示す。これらの関係を見ると、表面粗さおよびラマンスペクトルベースライン強度と表面硬さの間に相関があることが分かる。表面粗さが大きいコーティング膜は大きな粒子で構成されているため、密度が低いと考えられ、そのため表面粗さが大きいコーティング膜は表面硬さが低くなると考えられる。また、一般にアモルファスカーボンには水素含有量が多いほど硬さが小さくなることが知られており、本実験のコーティング膜についても水素量が表面硬さに影響していると考えられる。

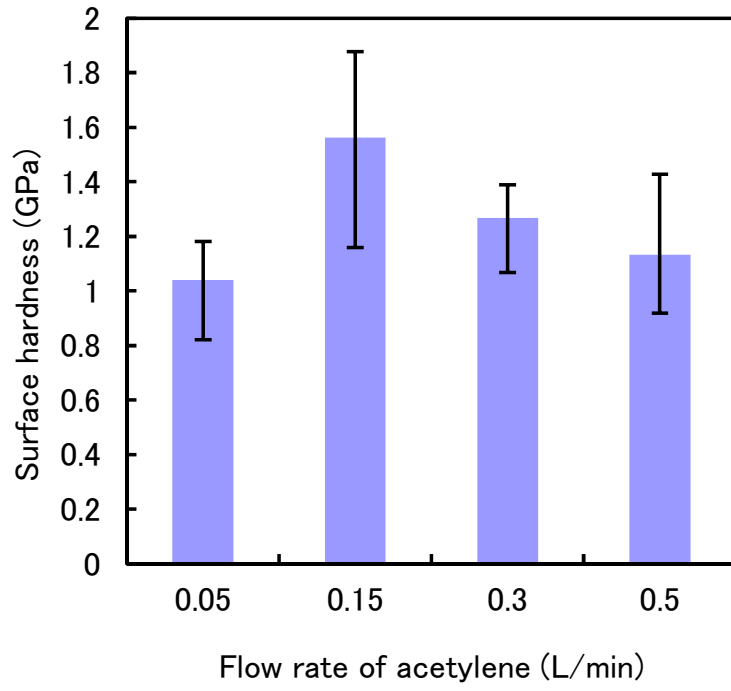


Fig. 3-5-10 Comparison of surface hardness in different flow rate of acetylene.

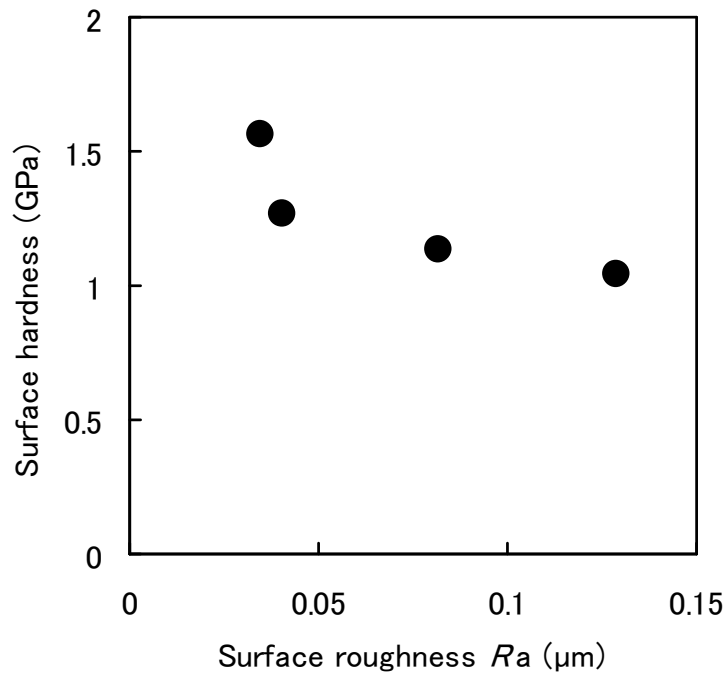


Fig. 3-5-11 Relation between surface roughness and hardness.

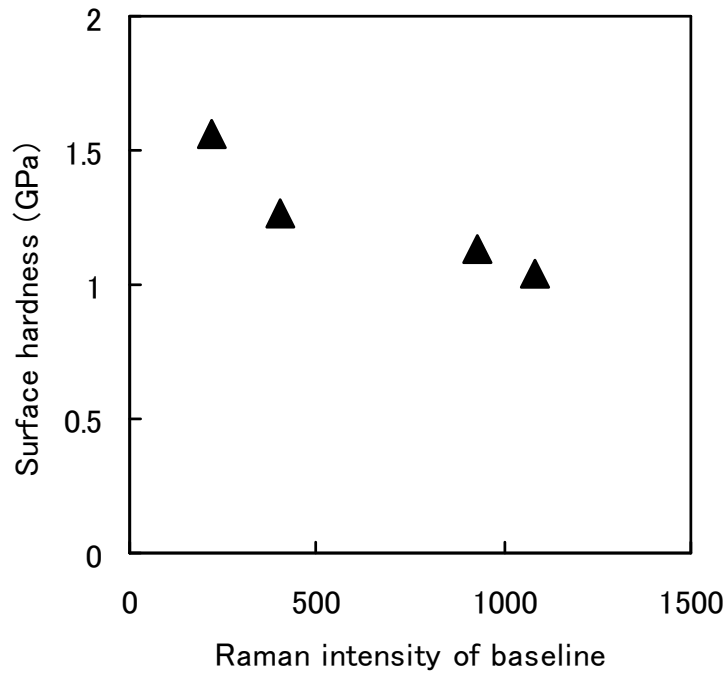


Fig. 3-5-12 Relation between Raman intensity of base line and surface hardness.

3.5.2.3 成膜挙動

Figure 3-5-13 に異なるアセチレン流量条件で成膜した時のそれぞれの発光スペクトルを示す。全体的な発光強度を比較するとアセチレン流量 0.05 L/minの条件が最も発光強度が強く、アセチレン流量の増加に伴い発光強度が低下していくことが分かる。アセチレン流量 0.05 L/minの条件で得られた発光スペクトルで確認できる主な発光種は、励起アルゴン原子 (4p-4s遷移) (600~900 nm)、窒素第二正帯 (300~400 nm) および炭素活性種 (400~600 nm) であった。なお、本実験では窒素を用いていないにも関わらず窒素に起因した発光が見られた理由として、アルゴンガス中の不純物やガス流通経路内に残っている空気の存在が考えられる。

Figure 3-5-14 に 300~700 nmの範囲を拡大した発光スペクトルを示す。炭素活性種としてC₂ラジカル、Cラジカル、CHラジカルが生成していることが確認できた。一方で、アセチレン流量が少ない条件で見られた窒素第二正帯の発光は、アセチレン流量の増加に伴い発光強度が低下した。これはアセチレン流量の増加に伴いワーキングガスであるアルゴン自体の発光が低下することに伴う現象と考えられる。

炭素活性種の生成量を比較するために、C₂ラジカル (513 nm)、Cラジカル (504nm)、CHラジカル (428 nm) の発光強度変化を確認した。Figure 3-5-15 にそれぞれの炭素活性種とアセチレン流量の関係を示す。これらの炭素活性種もアセチレン流量の増加に伴い発光強度は低下することが分かる。この結果は成膜速度の傾向と相反しており、成膜プロセスが炭素活性種の生成量に支配されていないことを示唆している。実際、従来の低圧下でのアモルファスカーボン成膜プロセスにおいて、C₂Hラジカルが主な成膜前駆体であることが報告されている[17-20,34]。しかしながらC₂Hラジカルは 270 nm付近にブロードなピークとして現れるため、本実験装置では検出できなかった。

アルゴン活性種のエネルギーはアセチレン分解反応で消費されるが、3.3.2.3 で示した成膜反応に従い主生成物がC₂Hラジカルである仮定すると、アセチレン量に対しアルゴン活性種が過剰に存在する場合、C₂Hラジカルがさらに分解されることでC₂ラジカル、Cラジカル、CHラジカルが生成すると考えられる。このことは、アセチレン流量が少ないほどC₂ラジカル、Cラジカル、CHラジカルが生成するようになった本実験の結果からも理解できる。つまり、アセチレン流量が少ない場合、アセチレンに対するアルゴン活性種の割合が十分多いため、アセチレンはC₂ラジカル、Cラジカル、CHラジカルにまで分解されるが、アセチレン流量が増えると原料アセチレンに対するアルゴン活性種の割合が低下し、アセチレンの分解はC₂Hラジカルに留まり、その結果としてC₂ラジカル、Cラジカル、CHラジカルは減少しC₂Hラジカルが増加すると考えられる。過去の研究で示されているように成膜速度はC₂Hラジカルが量が増えれば、アセチレン流量の増加に伴い成膜速度は増大することになる。

このような考えに基づきアルゴン（694 nm）発光強度の減少量を C_2H ラジカル生成量の指標とし、成膜速度との相関を確認した。Figure 3-5-16 にアセチレンを添加しない場合のアルゴン（694 nm）発光強度からの発光強度減少量 ΔI_{Ar} と成膜速度の関係を示す。アルゴン発光強度の減少幅が大きいほど成膜速度は増大する傾向が見られる。この結果からアセチレン流量の増加により成膜反応に支配的な役割を担う C_2H ラジカルがより多く生成され、その結果として成膜速度が増大すると考えられる。

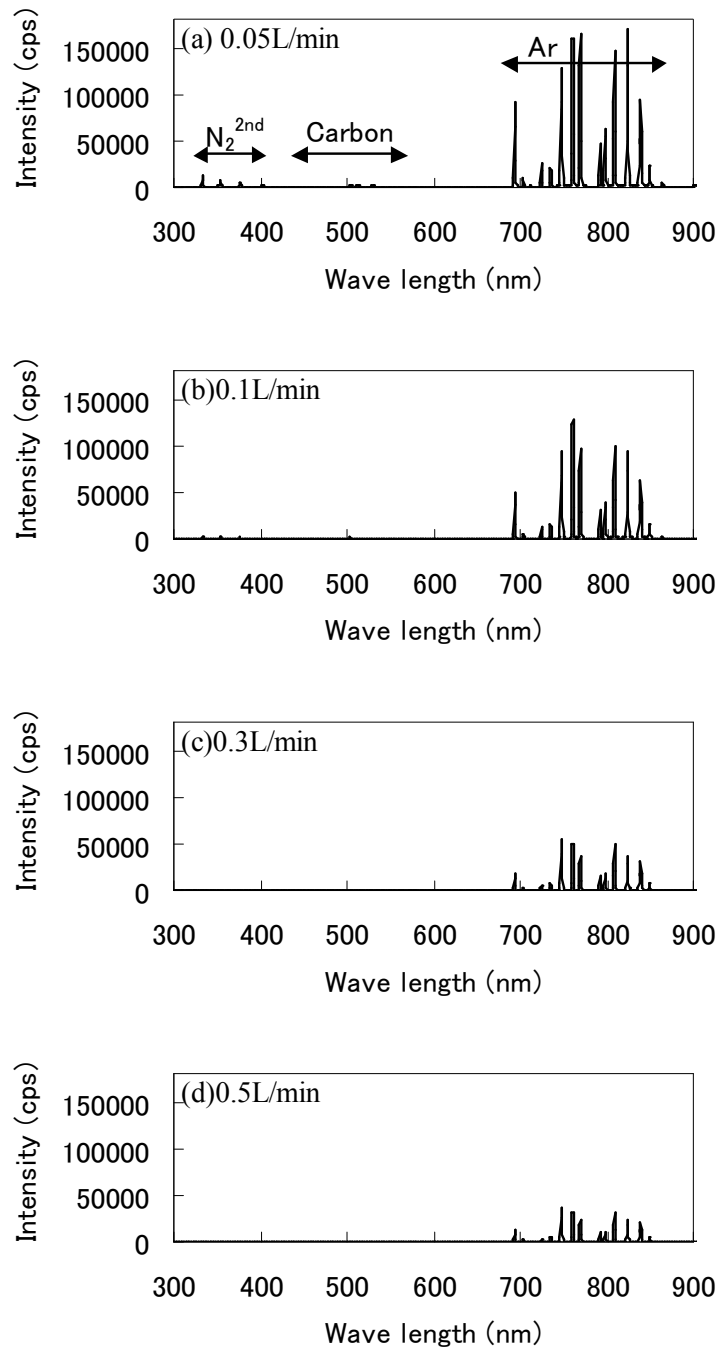


Fig. 3-5-13 Comparison of OES spectra in different flow rate of acetylene.

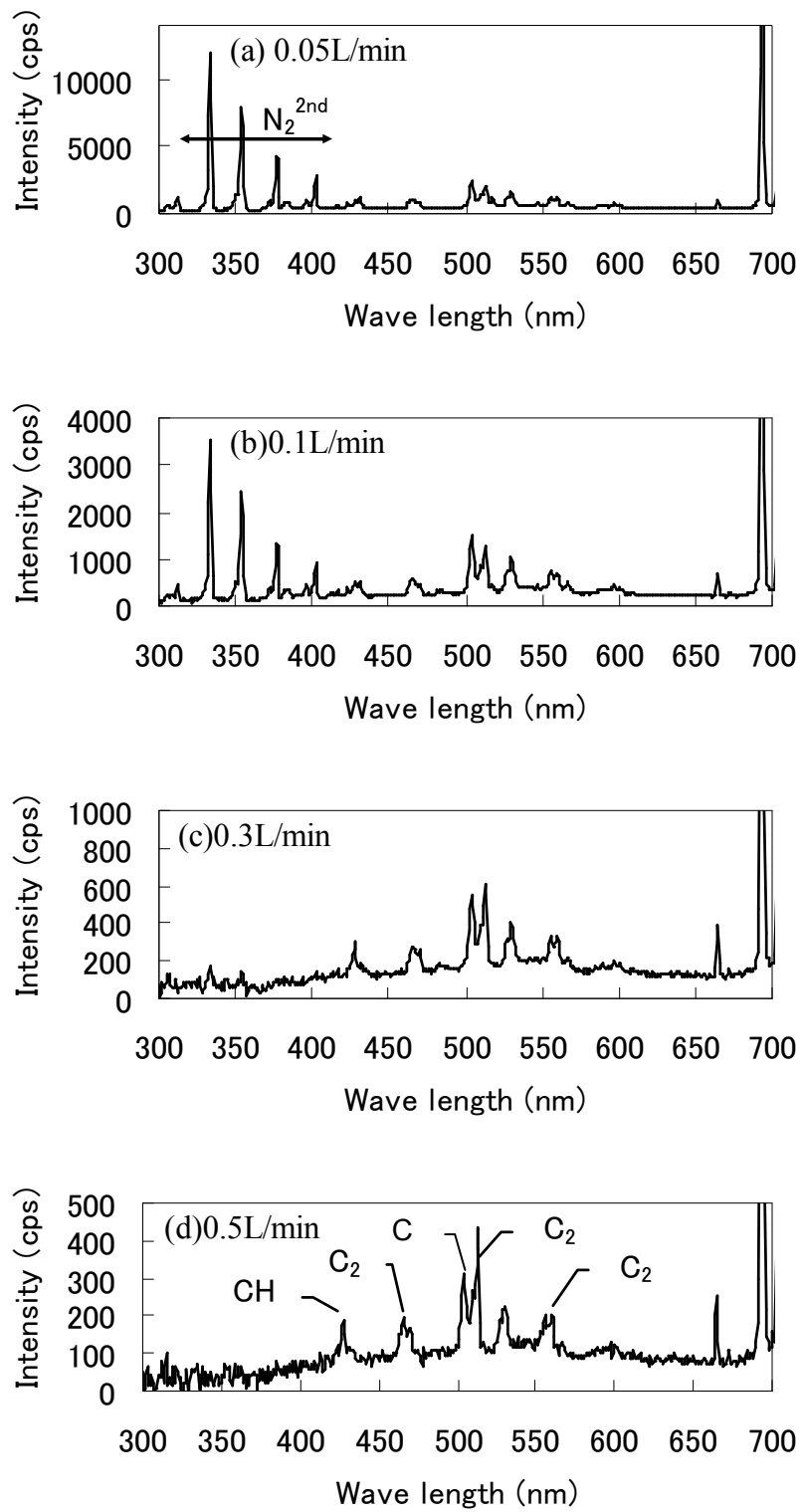


Fig. 3-5-14 Enlarged OES spectra in the range of 300-700nm.

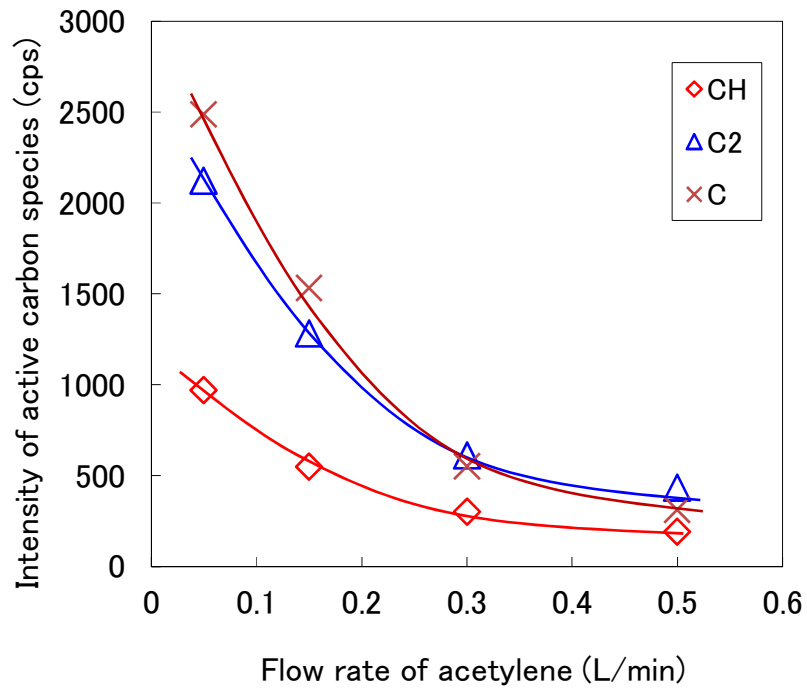


Fig. 3-5-15 Variation of intensity of active carbon species with flow rate of acetylene.

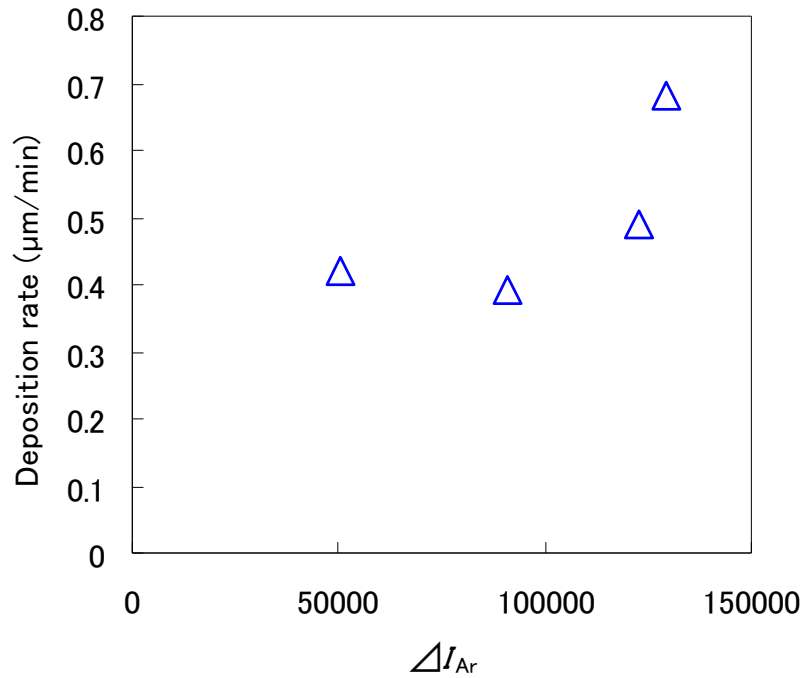


Fig. 3-5-16 Relation between decline of Ar intensity and deposition rate.

3.5.3 結論

a-C:H膜の原料となるアセチレンの流量を変えて成膜を行い、コーティング膜の組成や成膜特性に対するアセチレン前駆体供給量の影響を確認した。

アセチレン流量の増加に伴いコーティング膜の成膜速度は増大し、最大で 1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度が達成された。これは従来の真空プロセスの数十～百倍の成膜速度である。またアセチレン流量の増加に伴い表面粗さも大きくなることが分かった。なお、成膜速度と表面粗さは伴にアセチレン流量 0.05 L/minの条件でのみ全体の傾向から外れる結果が得られた。これは他の条件がグロー状プラズマであるのに対しアセチレン流量 0.05 L/minではフィラメント状プラズマを示すことが原因と考えられる。

得られたコーティング膜の組成を確認したところ、主に炭素、水素、および少量の酸素からなることが分かった。またラマンスペクトルの結果から、アセチレン流量の増加に伴い水素含有量が増加すると推定されるが、アセチレン流量 0.05 L/minの条件だけ全体的な傾向から外れ、水素含有量が多いと考えられる。

表面硬さはアセチレン流量 0.15 L/minの条件で最大となり、更にアセチレン流量を増加させると表面硬さは低下する。また、表面粗さおよびラマンスペクトルベースライン強度が大きくなると表面硬さは低下する傾向を示す。これはアセチレン流量の増加により膜構造が粗になり、同時に水素含有量も増加することにより、表面硬さが低下すると考えられる。

OESによりアセチレン分解物として C_2 ラジカル、Cラジカル、CHラジカルが確認されたが、これらはアセチレン流量の増加に伴い減少する。これはアルゴン励起種に対するアセチレンの割合が多くなると C_2H ラジカルから C_2 ラジカル、Cラジカル、CHラジカルへの分解が進みにくくなるためと考えられる。 C_2H ラジカルはアモルファスカarbon成膜の主な前駆体であるため、アセチレン流量の増加により成膜速度が増加すると考えられる。

3.6 結論

第3章では、CAPPLATによるa-C:H成膜技術における成膜条件とコーティング膜組成との相関を明らかにすることを目的とし、成膜雰囲気への酸素添加、ワーキングガスへの窒素添加、前駆体供給量および前駆体種類の影響を確認した。その結果、以下のような結論を得た。

1. 成膜雰囲気に酸素を添加すると、C-O、C=O、COOといった炭素と酸素の結合生成によりコーティング膜の酸素含有量が増加する。酸素を多く取り込んだコーティング膜は油状を呈し、ヒステリシスが大きく粘性の強いコーティング膜となる。また酸素のクエンチ効果により炭素活性種の生成が減少するため、結果として成膜速度が低下する。一方、成膜雰囲気に酸素を添加しない場合は、a-C:H膜を効率的に得ることができる。
2. アルゴンワーキングガスに窒素を添加すると、プラズマが均一なグロー状となり得られるa-C:H膜の表面粗さは小さくなる。一方で、窒素添加により成膜速度は低下する。またアルゴンワーキングガスへの窒素添加によりa-C:H膜中の窒素含有量が増加し、また水素含有量もわずかに増加する。
3. 前駆体にアセチレン、メタン、トルエンを用いた場合、メタンを用いると成膜速度はアセチレン、トルエンに比べはるかに遅く、無秩序な炭化水素ポリマーが成膜される。トルエンでは一次構造由来のベンゼン環を含むポリマー状コーティングが得られる。これらに対し、アセチレンを用いると速い成膜速度でa-C:H膜が得られる。
4. アセチレン流量が少ないとプラズマがフィラメント状となり、多孔性で表面が粗いa-C:H膜が得られる。アセチレン流量の増加に伴い成膜速度は増大するが、表面粗さと硬さはアセチレン流量0.05 L/minの条件でそれぞれ極小値、極大値を示す。

これらの検討により得られた知見は、CAPPLATによるa-C:H成膜技術において、a-C:H特性を制御する重要な因子となり得る。

参考文献

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Springer Science + Business Media, LLC, (2008) 141
- [2] 伴雅人, 表面科学, **58** (2007) 23
- [3] T. Zaharia, J.L. Sullivan, S.O. Saied, R.C.M. Bosch, M.D. Bijker, *Diam. Rel. Mater.*, **16** (2007) 623
- [4] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, マテリアル学会誌, **23** (2011) 113
- [5] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, マテリアル学会誌, **23** (2011) 120
- [6] C. Fernandez-Ramoz, J.C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsonnet, A. Fernandez, *Diamond Rel. Mater.* **11** (2002) 169
- [7] T. Yokota, T. Terai, T. Kobayashi, T. Meguro, M. Iwaki, *Surf. Coat. Technol*, **201** (2007) 8048
- [8] T. P. Kashi, S. Kuroda, H. Kubota, *Chem. Vap. Deposition*, **13** (2007) 169
- [9] T. W. Scharf, R. D. Ott, D. Yang, J. A. Barnard, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 3142
- [10] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 085401
- [11] C. Casiraghi, *Diam. Rel. Mater.*, **20** (2011) 120
- [12] 神山道也, トライボロジスト, **45** (2000) 191
- [13] 三浦健一, 中村守正, 表面技術, **59** (2008) 203
- [14] M. Silinskas, A. Grigonis, V. Kulikauskas, I. Manika, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 1683
- [15] J. Robertson, *Mater.Sci.Eng.R.*, **37** (2002) 12
- [16] X.Fei, Y.Kondo, T.Mori, K.Hosoi, S. Kuroda, *Plasma Sci. Technol.* **13** (2011) 575
- [17] M.C.M. van de Sanden, M.F.A.M. van Hest, A. de Graaf, A.H.M. Smets, K.G.Y. Letourneur, M.G.H. Boogaarts, D.C. Schram, *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 677
- [18] R. Pothiraja, N. Bibinov P. Awakowicz “Plasma-Chemical Kinetics of Film Deposition in Argon-Methane and Argon-Acetylene Mixtures Under Atmospheric Pressure Conditions”, Chemical Kinetics, Dr Vivek Patel (Ed.), In Tech, (2012).
- [19] J.Benedikt, M. Wisse, R. V. Woen, R. Engeln, M. C. M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6932
- [20] J. Benedikt, R.V. Woena, S.L.M. van Mensfoort, V. Perinab, J. Honga, M.C.M. van de Sanden, *Diam. Rel. mater.*, **12** (2003) 90
- [21] H. Ito, K. Koshimura, S. Onitsuka, K. Okada, T. Suzuki, H. Akasaka, H. Saitoh, *Plasma Chem Plasma Proces*, **32** (2012) 231
- [22] A.M. Ladwig, R.D. Koch, E.G. Wenski, R.F. Hicks, *Diam. Rel. Mater.*, **18** (2009) 1129
- [23] S. Kadoa, Y.i Sekine, T. Nozaki, K.n Okazaki, *Catalysis Today* **89** (2004) 47
- [24] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest , C. Leys, *Surf.Coat.Technol.* **142_144** (2001) 47
- [25] J.W.A.M.Gielen, P. R. M. Kleuskens, M. C. M. van de Sanden, L. J. van Ijzendoorn, D. C. Schram, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 5986
- [26] N. Mutsukura, S. I. Inoue and Y. Machi, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 43

- [27] T. Hidekazu, M. Sougawa, K. Takarabe, S. Sato, O. Ariyada, *Jap. Jour. Appl. Phys.*, **46** (2007) 1596
- [28] A. Wei, D. Chen, N. Ke, S. Peng, S.P. Wong, *Thin Solid Films* **323** (1998) 217
- [29] 近藤裕貴, 群馬大学, 修士論文 (2011)
- [30] 錢肖伊, 群馬大学, 修士論文 (2012)
- [31] M.A. Elliott, P.W. May, J. Petherbridge, S.M. Leeds, M.N.R. Ashfold, W.N. Wang, *Diam. Rel. Mater.*, **9** (2000) 311
- [32] H. Zhou, J. Watanabe, M. Miyake, A. Ogino, M. Nagatsu, R. Zhan, *Diam. Rel. Mater.* **16** (2007) 675
- [33] Y.H. Cheng, Y.P. Wu, J.G. Chen, X.L. Qiao, C.S. Xie, B.K. Tay S.P. Lau, X. Shi, *Surf. Coat. Technol.*, **35** (2000) 27

第4章 大気圧低温プラズマでゴム上に成膜したアモルファスカーボン膜のトライボロジー特性

4.1 緒言

アモルファスカーボンの中でも水素化アモルファスカーボン (a-C:H) に分類されるコーティング膜は、比較的基材ダメージが小さい条件で成膜可能であり、またコーティング膜の特徴として比較的硬度が低く摩擦係数が小さいという特徴がある[1-3]。このため、a-C:H膜はゴムやプラスチックなどの柔らかい材料に対するコーティング膜として有用である。

第3章では、CAPPLATによるa-C:H成膜において①成膜雰囲気への酸素の混入を防ぐ、②ワーキングガスをアルゴン、より望ましくはアルゴン+窒素混合ガスとする、③前駆体としてアセチレンを用い導入量を最適化する、といった条件設定をすることで、より緻密で表面粗さの小さいa-C:H膜が得られることが分かった。これらの知見を工業技術として活用するには実際の用途を考慮した機能評価をする必要がある。序論で述べたように、大気圧低温プラズマによるアモルファスカーボン成膜をゴム材料に応用した事例はほとんど無いため、本研究においてCAPPLATを用いてa-C:Hを成膜したゴム材料のトライボロジー特性を評価することは、工業的にも非常に重要と言える。

そこで本章は、CAPPLATによりゴム基材にa-C:Hを成膜し、そのトライボロジー特性と成膜条件の相関を明らかにすることを目的とする。具体的には、成膜雰囲気への酸素添加、ワーキングガスへの窒素添加、前駆体供給量および前駆体種類がゴム上コーティング膜のトライボロジー特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。

4.2 トライボロジー特性に対する成膜部混入酸素の影響

第3章において、成膜雰囲気に酸素を添加するとコーティング膜中に酸素が取り込まれ、一方、成膜雰囲気に酸素を添加しない場合は、炭素と水素から成るa-C:H膜が得られることが明らかとなった。

そこで本実験ではコーティング膜のトライボロジー特性に対する成膜雰囲気への酸素添加の影響を明らかにすることを目的とする。

4.2.1 実験

4.2.1.1 基材

トライボロジー特性評価用基材として厚さ 2 mm で 30 mm 角のエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) シートを用いた。EPDM 基材は、炭酸カルシウムを充填した未加硫 EPDM ゴムをジクミルパーオキシドにより過酸化物架橋して得た。添加剤ブリードアウトの影響を除くため、可塑剤と老化防止剤は添加しなかった。

4.2.1.2 コーティング膜の作製

EPDM ゴム基材に成膜を行った。成膜方法は 3.2.1.2 に準じた。

4.2.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価

コーティング膜のトライボロジー特性はボールオンディスク型摩擦試験機 (新東科学株式会社製トライボギア TYPE20 改) を用いて評価した。Figure 4-2-1 に摩擦試験機の概略図を示す。荷重 1 N、速度 4.4 m/min、試験温度 25 °C、相対湿度 70 %RH、摩擦時間 30 分の条件で ϕ 10 mm 鋼球とゴム上に成膜したコーティング膜の摩擦特性を調べた。

摩擦試験後の摺動面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。SEM 観察はキーエンス社製 VE-7800 を用い、1 kV の加速電圧条件で 100 倍の倍率で観察を行った。

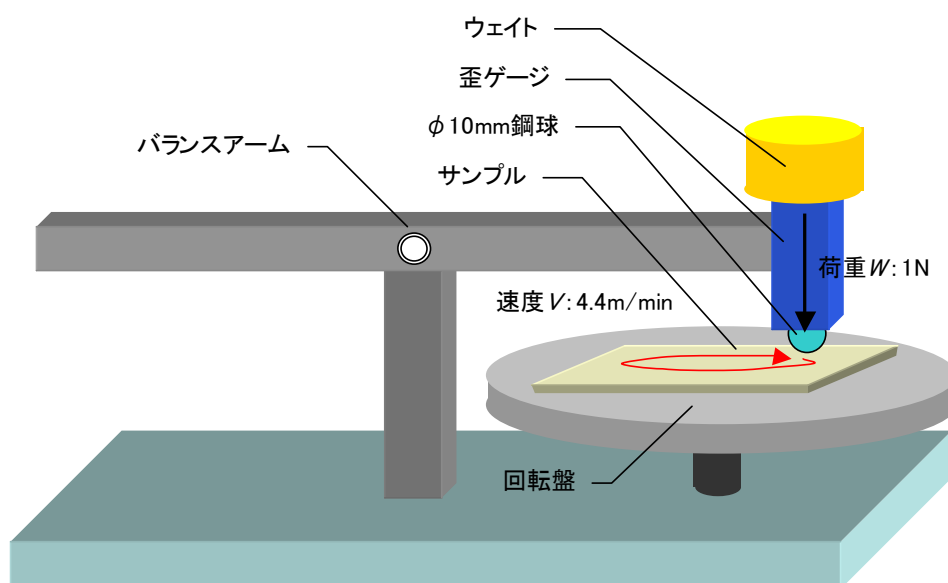


Fig. 4-2-1 Schematic illustration of Ball-on-disk type friction tester.

4.2.2 結果および考察

Figure 4-2-2 に異なる酸素添加量で得られたコーティング膜の摩擦挙動を示す。Figure 4-2-2 (a) は、成膜雰囲気酸素を添加しないで得られたa-C:H膜の摩擦挙動である。Figure 4-2-2 (b)、(c)、(d)はそれぞれ酸素添加量 0.1 L/min、0.3 L/min、0.5 L/minで得られたコーティング膜の摩擦挙動である。なおそれぞれのグラフ中に示した挿入図は、測定開始からしゅう動距離 3 mまでの摩擦挙動拡大図である。また、試験終了間際 5 分間の平均摩擦係数 μ_{ave} の比較をFig. 4-2-3 に示す。これらと比較すると、酸素を添加しない雰囲気得られたa-C:H膜は 0.11 の低い摩擦係数を終始安定して示しているのが分かる。これに対し、成膜雰囲気に酸素を添加して得られたコーティング膜の場合には摩擦開始からしばらくは 0.25 程度の摩擦係数を示すが、その後徐々に摩擦係数が増大した。このように成膜雰囲気への酸素添加の有無で明確な摩擦挙動の差が見られ、この傾向は開放雰囲気成膜と半密閉雰囲気成膜でのコーティング膜摩擦挙動の差 (2 章 Fig. 2-18) と一致する。また測定開始直後の摩擦挙動拡大図を示した挿入図を見ると、酸素添加雰囲気で得られたコーティング膜はしゅう動開始直後に 0.5 程度の非常に高い摩擦を示している。これはコーティング膜の粘性挙動により試験スタンバイ状態で鋼球接触による変形が生じ、また鋼球とコーティング膜の接触面に粘着作用も強く働くため、初期的に高い摩擦係数を示すと考えられる。また、先に述べたように酸素を添加した雰囲気で得られたコーティング膜は徐々に摩擦係数が増大していく傾向を示した。このような摩擦挙動はコーティング膜の摩耗や剥離の発生を示唆する。そこでSEMによるしゅう動面観察を行った。

成膜したままの初期表面および摩擦試験後のしゅう動面のSEM像をFig. 4-2-4 に示す。図中の矢印と破線はそれぞれしゅう動方向としゅう動部境界を示す。酸素を添加しない条件で得られたa-C:H膜では、しゅう動によるいかなる損傷も見られないことから、摩擦低減効果を終始安定して発揮したと言える。これに対して酸素を添加した雰囲気で得られたコーティング膜は全て、コロ状摩耗粉とコーティング膜剥離を示している。コロ状摩耗粉が発生していることから、コーティング膜は柔らかく粘性が強いことが伺える。また成膜雰囲気への酸素添加量が多くなるにつれて、コロ状摩耗粉が大きくなり剥離面積も大きくなる傾向が見られる。この結果から、酸素を添加した雰囲気で得られたコーティング膜はトライボロジー特性向上のためのゴム用コーティング膜には向いていないと言える。

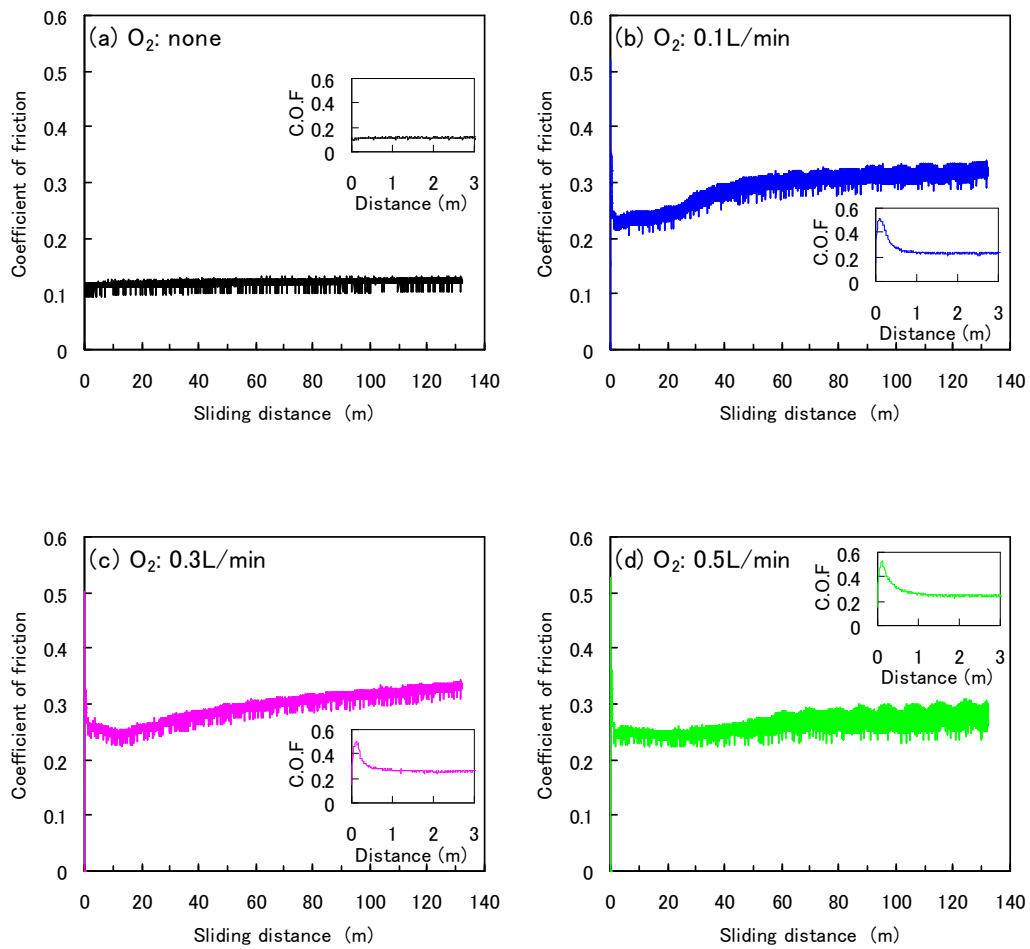


Fig. 4-2-2 Comparison of frictional behaviors. Each insets show early behaviors after test started.

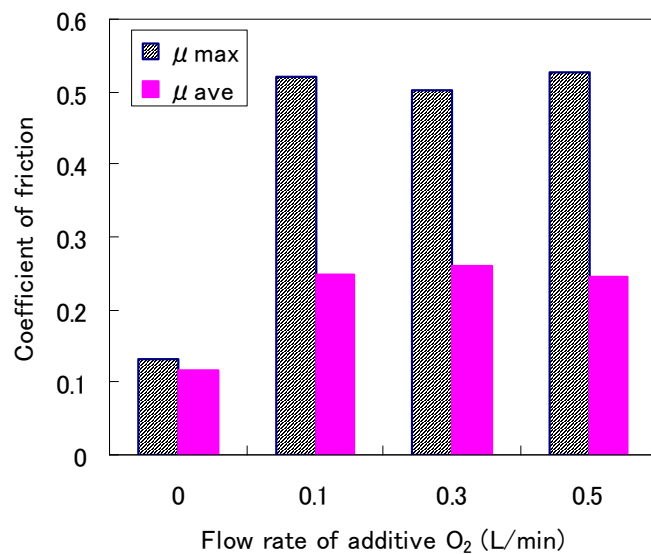


Fig. 4-2-3 Comparison of coefficient of friction in different flow rate of additive oxygen.

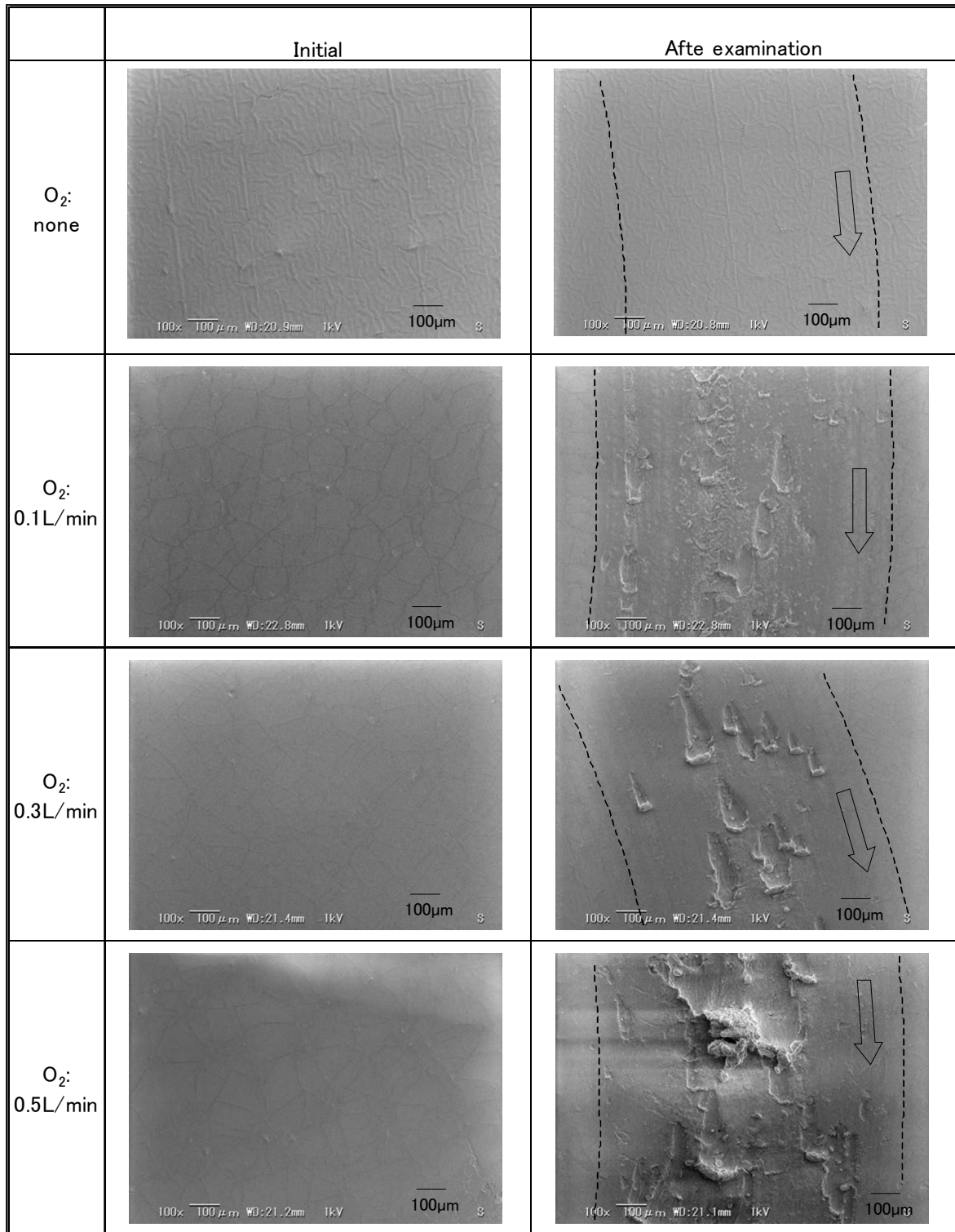


Fig. 4-2-4 SEM images of wear track after friction measurement. Areas between both broken lines and arrows represent wear track and sliding direction, respectively.

4.2.3 結論

CAPPLATによるアモルファスカーボン成膜において、ゴム基材に成膜したコーティング膜のトライボロジー特性に対する成膜雰囲気への酸素添加の影響を確認した。

成膜雰囲気に 0.1 L/min以上の酸素を添加すると、得られるコーティング膜の摩擦係数は大幅に増大する。また酸素を添加した雰囲気で得られたコーティング膜は、しゅう動開始直後におよそ 0.5 もの高い摩擦係数を示す。また 30 分間のボールオンディスク摩擦試験後のしゅう動面を比較すると、酸素を添加しないで成膜したa-C:H膜には損傷が認められないが、酸素を添加した雰囲気で得られたコーティング膜は多数のコロ状摩耗が確認された。

以上より、CAPPLATによるゴム上アモルファスカーボン成膜技術に関して、成膜雰囲気に酸素が存在するとトライボロジー特性に優れたコーティング膜を得ることができない。よって、CAPPLATによるアモルファスカーボン成膜技術では、成膜雰囲気から酸素を排除することが重要である。

4.3 トライボロジー特性に対する窒素添加の影響

第3章において、アルゴンワーキングガスに窒素を添加するとa-C:H膜中の窒素含有量と水素含有量が増加し、より滑らかで均質な表面が得られることが明らかとなった。一般的に、アモルファスカーボン膜の表面粗さ、窒素や水素含有量等の組成の違いはトライボロジー特性や基材との密着性に大きな影響を与えることが知られている[1-4]。CAPPLATによってゴム上に成膜したa-C:H膜においても表面状態や組成の差異はトライボロジー特性に影響を与えると考えられ、ゴムへの成膜技術として実用化を進める上できわめて重要な知見と言える。

そこで本実験は、CAPPLATによりゴム表面へ成膜したa-C:H膜について、アルゴンワーキングガスへの窒素添加がトライボロジー特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。

4.3.1 実験

4.3.1.1 基材

本実験ではEPDMゴム基材を用いた。基材の詳細は4.2.1.1に準じた。

4.3.1.2 コーティング膜の作製

本実験ではEPDMゴム基材に成膜を行った。成膜方法は3.3.1.2に準じた。

4.3.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価

a-C:H膜のトライボロジー特性はボールオンディスク型摩擦試験機を用いて評価した。試験条件は4.2.1.3に準じた。

また、荷重可変の往復しゅう動型摩擦摩耗試験機（新東科学株式会社製トライボギアHHS2000）を用いてa-C:H膜の摩耗およびはく離挙動を確認した。Figure 4-3-1に摩擦試験機の概略図を示す。しゅう動振幅16 mm、速度5 mm/s、可変荷重1.96~3.92 Nの条件で、φ0.8 mmのサファイア圧子を用いてa-C:H膜表面の引掻き試験を100往復行った。試験後のしゅう動痕をデジタルマイクロスコープで観察し、a-C:H膜の密着性を評価した。しゅう動痕の観察において、a-C:H膜がはく離しゴム基材が露出している領域における低荷重側境界での荷重値を、剥離の臨界荷重と定義した。またサファイア圧子の荷重が2.9 Nとなる位置の摩耗状態を、共焦点レーザー顕微鏡（CLSM）を用いて2000倍の倍率で観察し、非しゅう動面との比較を行った。さらに同位置のしゅう動痕断面を非接触三次元形状測定装置（3D Non-Contact Laser Profilometer）を用いて測定し、摩耗断面積を求めた。非接触三次元形状測定装置は三鷹光器株式会社製NH-3Nを用いた。

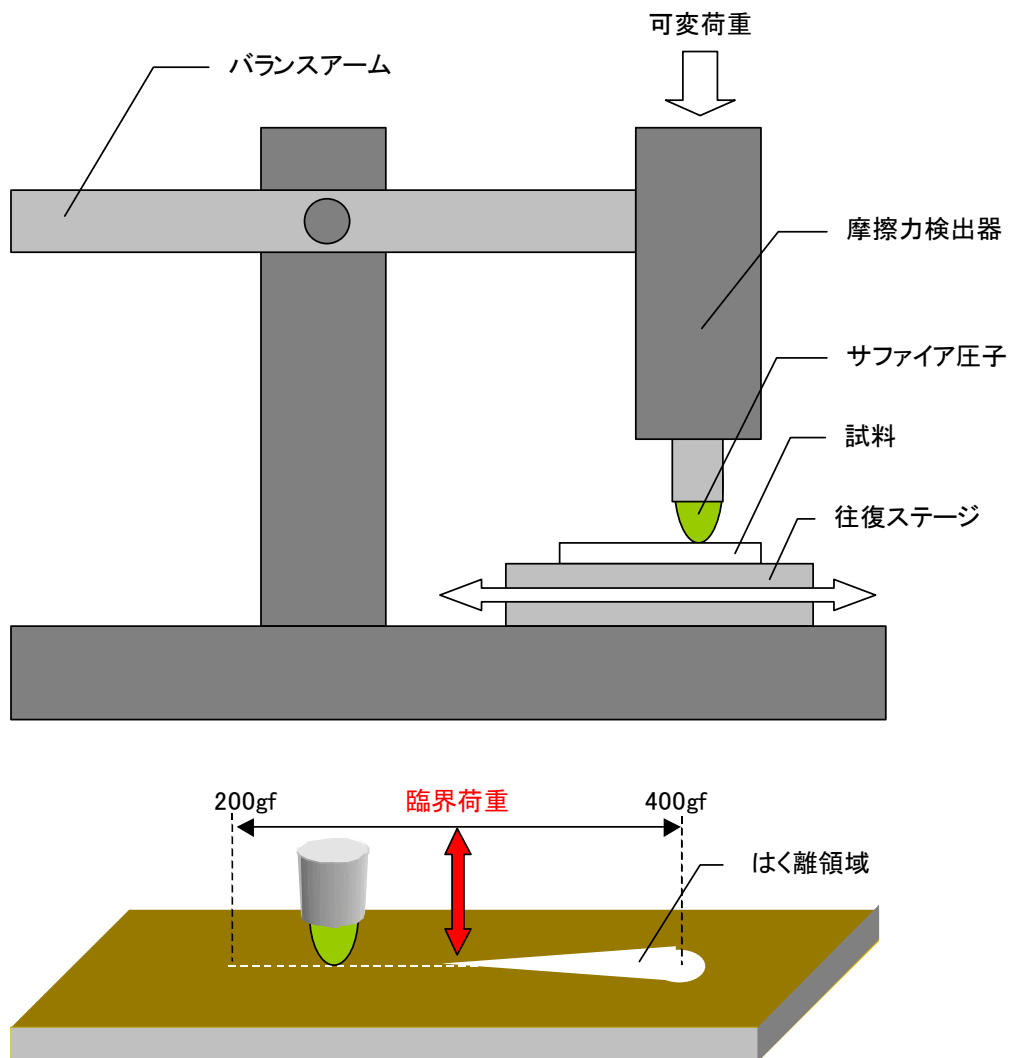
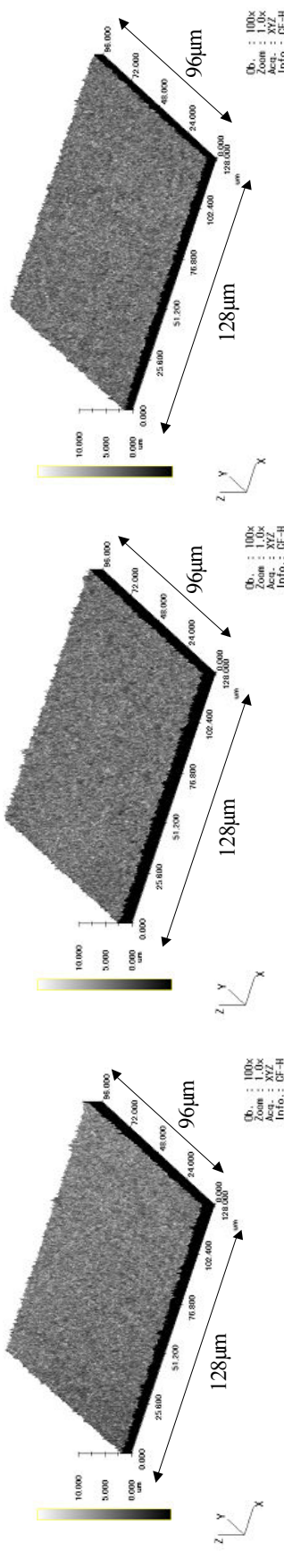


Fig. 4-3-1 Schematic illustration of variable load reciprocating friction tester.

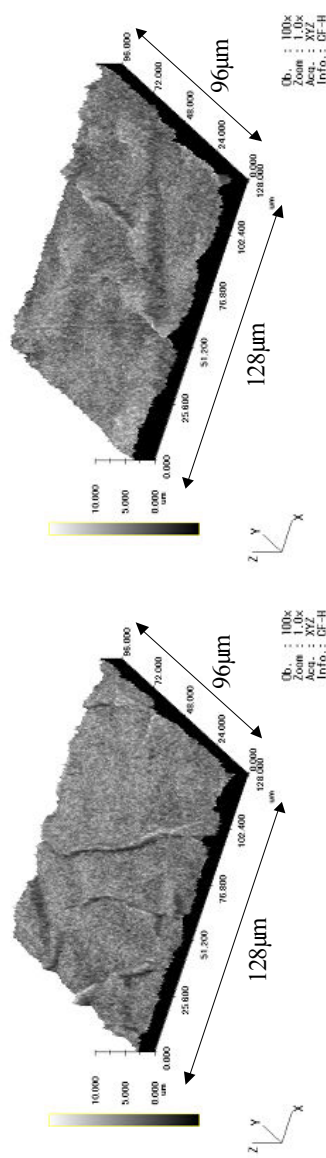
4.3.2 結果および考察

異なる窒素添加量で得られたa-C:H膜の表面をCLSMで観察した。得られた3D像をFig. 4-3-2に示す。また共焦点レーザー顕微鏡により求めた表面粗さRaとワーキングガス中への窒素添加量の関係をFig. 4-3-3に示す。本研究でゴム上に得られた水素化a-C:H膜の表面粗さは、過去の研究で報告されているフィルタードアーク蒸着法でゴム基材に成膜したアモルファスカーボン膜の表面粗さ[5]と同等の値であった。窒素添加量が少ない場合、a-C:H膜表面は細かい粒子や細孔で構成されているが、巨視的には全体にフラットである。第3章で述べたように、窒素を添加しないもしくは窒素添加量が少ない場合、不均一なフィラメント状放電が多く発生するため、微粒子を散りばめたような表面になると考えられる。

一方、窒素添加量が多くなるとプラズマがより均一化するため、表面上の粒子や細孔は少なくなり微視的には滑らかとなる。しかしゴム基材への成膜ではガラス基材への成膜と異なり、巨視的なしわや溝が生じたため、表面粗さの値は大きくなった。第3章のFig. 3-3-3、Fig. 3-3-4で示したように、ガラス基材への成膜ではこのようなしわや溝は見られず窒素添加量の増加に伴い表面粗さは小さくなる傾向を示した。ゴムにアモルファスカーボンを成膜した場合、基材の変形や膨張収縮によりアモルファスカーボン膜表面にしわや溝が生じることが知られている[5-8]。本研究において確認されたしわや溝も、a-C:H膜や基材の収縮や変形により生じたと考えられる。



(a) Without additive N_2 (b) N_2 :1.7 vol.% (c) N_2 :3.3 vol.%



(d) N_2 :8.3 vol.% (e) N_2 :16.7 vol.%

Fig. 4-3-2 3D images of the surface of the coatings deposited in the different concentrations of additive nitrogen gas; (a) without additive nitrogen, (b) N_2 :1.7 vol.%, (c) N_2 :3.3 vol.%, (d) N_2 :8.3 vol.%, (e) N_2 :16.7 vol.%.

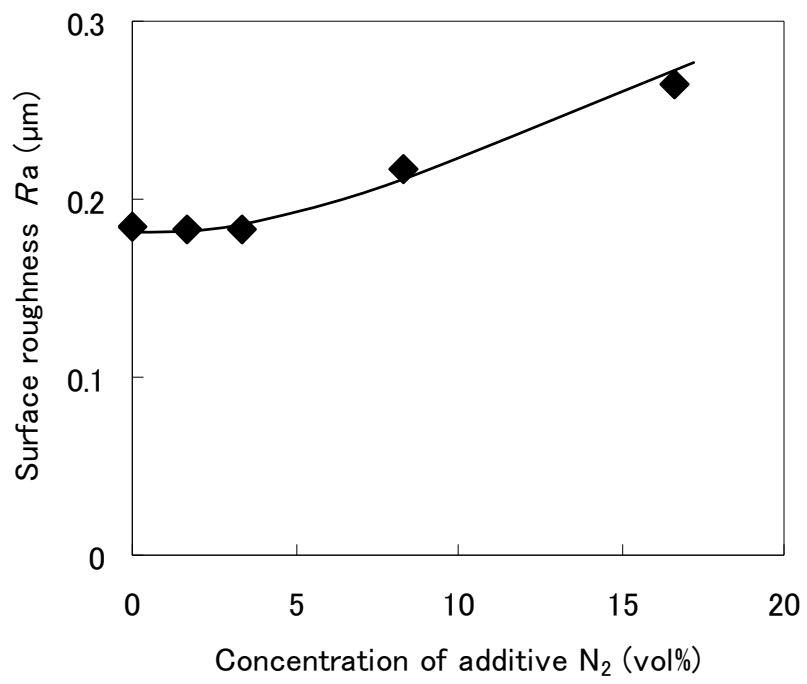


Fig. 4-3-3 Variation of surface roughness with concentration of additive nitrogen gas.

ボールオンディスク摩擦試験で測定した、異なる窒素添加量で得られたa-C:H膜の摩擦挙動を Fig. 4-3-4 に示す。得られた全てのa-C:H膜は未処理基材と比較して大幅に摩擦が低下した。一方で、ワーキングガス中窒素添加量の違いにより摩擦挙動の差が確認できた。特に窒素添加量が多いほうが摩擦係数は低く安定な様子が見られた。そこで、試験終了までの5分間（試験時間 25 min～30 min）の平均摩擦係数を比較した。Figure 4-3-5 にワーキングガス中窒素添加量と平均摩擦係数の関係を示す。すべてのa-C:H膜は摩擦係数 0.3 以下を示し、未処理基材の摩擦係数 0.59 よりも大幅に摩擦が低下した。またワーキングガス中への窒素添加量が多くなるほど摩擦係数は小さくなる傾向を示し、窒素添加量 16.7 vol.%の条件で得られたa-C:H膜は摩擦係数 0.13 を示した。

窒素添加量が多いものほど摩擦係数が低い理由の一つとして、a-C:H膜の表面構造の影響が考えられる。一般的に、表面の凹凸は摩擦の増大や摩耗を引き起こす原因となる。アモルファスカーボン膜においても、表面粗さが大きいと摩擦係数が増大することが報告されている[2]。窒素添加量が少ないほどa-C:H膜の表面は粒子で構成された多孔性構造となり、膜強度は低いと考えられる。このため、しゅう動時の掘り起こし作用によって高い摩擦を示すと言える。また、a-C:H膜中の水素量が多いとしゅう動面の表面エネルギーが小さくなり、摩擦界面の相互作用が低減され摩擦が低くなることが知られている[1,2]。本実験で得られたa-C:H膜は窒素添加量を増やすと水素含有量は増大する傾向であり、このことも摩擦低減に寄与していると考えられる。Figure 4-3-6 に模式的な摩擦機構の説明図を示す。Figure 4-3-6 (a)は微粒子と細孔から成る粗なコーティング膜の高摩擦機構を示している。相手材（鋼球）が微視的に粗くて脆い表面の突起を潰しながらもしくは削りながらしゅう動するため、高い摩擦が生じる。一方Figure 4-3-6 (b)は表面が滑らかな水素含有量の多いa-C:H膜の低摩擦機構を示す。緻密で滑らかな表面では相手材（鋼球）はコーティング表面損傷にエネルギーを費やすことなく滑らかにしゅう動することができる。加えて表面に存在するC-H構造により表面エネルギーが低下するため相手材との相互作用が低減され、結果として摩擦が低下すると考えられる。さらに、窒素添加量が多い条件で生じた巨視的なしわや溝が摩擦面の真実接触面積を低減させることで、摩擦低減に寄与していると考えられる。

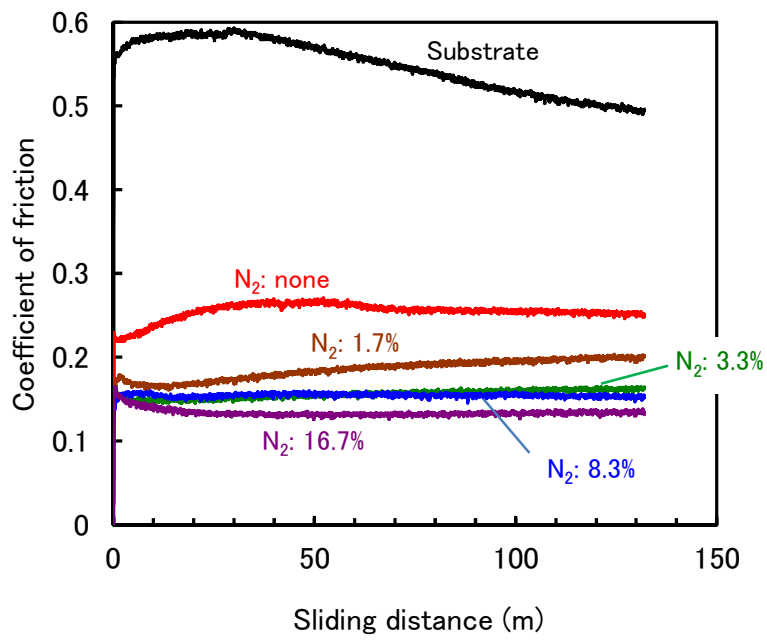


Fig. 4-3-4 Comparison of friction behaviors in different concentration of additive nitrogen gas.

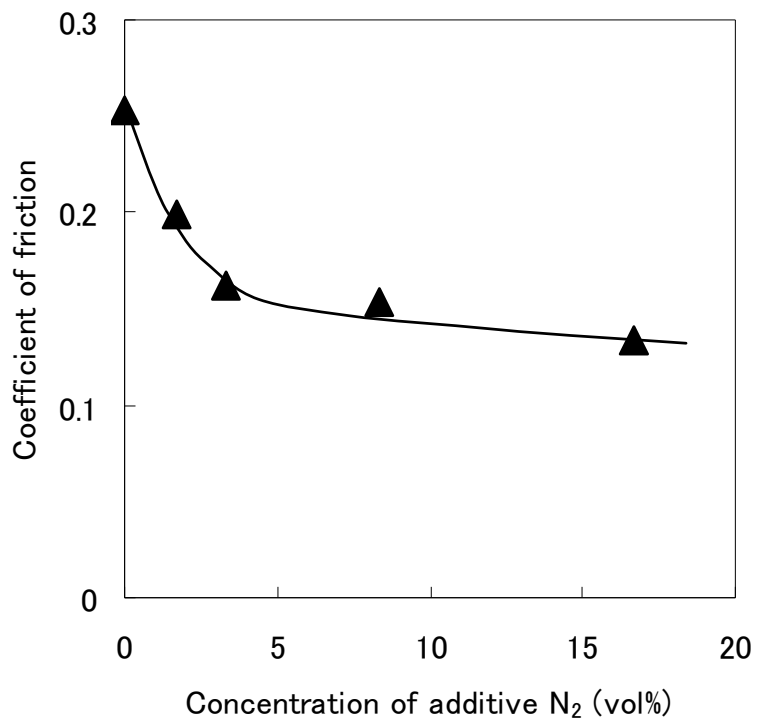
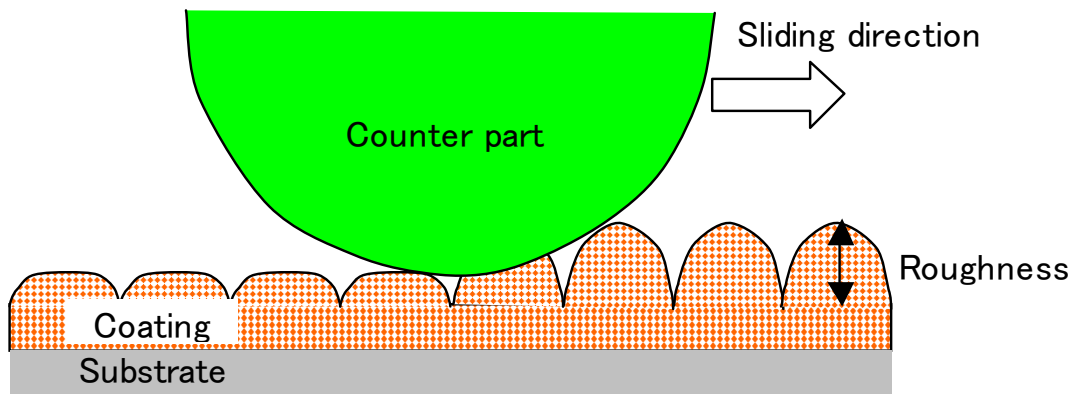
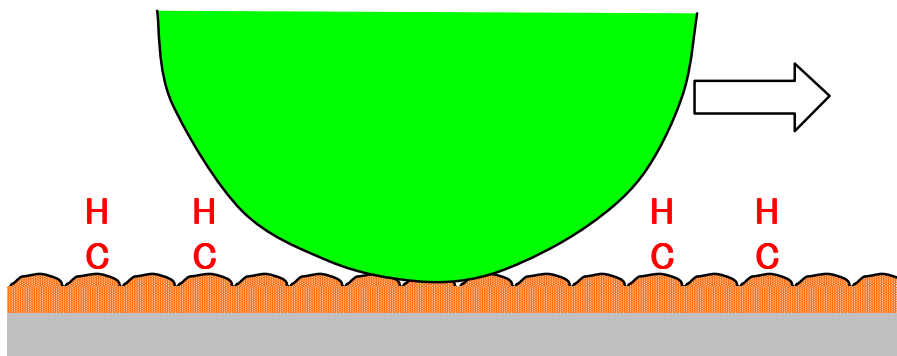


Fig. 4-3-5 Relation between concentration of additive nitrogen and friction coefficient.



(a) Mechanism for high friction



(a) Mechanism for low friction

Fig. 4-3-6 Schematic illustration of frictional mechanism of hydrogenated amorphous carbon films as a function of asperity, density and hydrophobicity of surface.

a-C:H膜の密着性と耐摩耗性を評価するためにサファイアピンを用いた可変荷重往復摩擦摩耗試験を行った。100 往復しゅう動した後のしゅう動痕をデジタルマイクروسコープで観察した結果をFig. 4-3-7に示す。なお、観察画像に示した荷重スケールは、しゅう動面上で実際に負荷された荷重値を示しており、しゅう動痕の左端が最小荷重の 2 Nで、そこから右に行くほど荷重は増加し、しゅう動痕右端で最大荷重 3.9 Nとなっている。

しゅう動痕を比較すると、ワーキングガス中への窒素添加量が多くなるほどa-C:H膜がはく離している面積が小さくなることが分かる。しゅう動痕中のはく離領域において最も低い荷重（臨界荷重）を観察画像上に矢印で示した。臨界荷重が低い方がa-C:H膜の密着性が劣ると言えるので、得られた臨界荷重を基材との密着性の指標とした。Figure 4-3-8 にワーキングガス中への窒素添加量と臨界荷重の関係を示す。窒素添加量の増加に伴い臨界荷重は高くなっており、つまりワーキングガス中に窒素を多く添加した方が得られるa-C:H膜の密着性は高くなると言える。この理由の一つとして摩擦係数の影響が考えられる。本実験で行った可変荷重往復摩耗試験において摩擦係数の測定も同時に行っており、Fig. 4-3-5 で示した結果と同様に窒素添加量の増加に伴い摩擦係数は低下する傾向を示した。摩擦が低いとしゅう動時にa-C:H膜および基材が受けるしゅう動方向の変形が抑えられるため、結果として摩耗やはく離が低減される。Figure 4-3-9 に荷重 2.9 N（しゅう動痕の中央部）の位置における往復しゅう動開始から 10 往復までの平均摩擦係数と臨界荷重の関係を示す。摩擦係数と臨界荷重の間にはリニアな相関が見られることから、摩擦係数がa-C:H膜の密着性に影響を与えていると考えられる。さらに高荷重域のしゅう動痕をよく見ると、窒素添加量が少ないほどa-C:H膜と基材の界面破壊が顕著であり、このことも窒素添加量の違いにより基材との密着性が異なっていることを示唆している。このことから、ワーキングガス中の窒素量が多いほどより強い界面相互作用が得られると推測される。

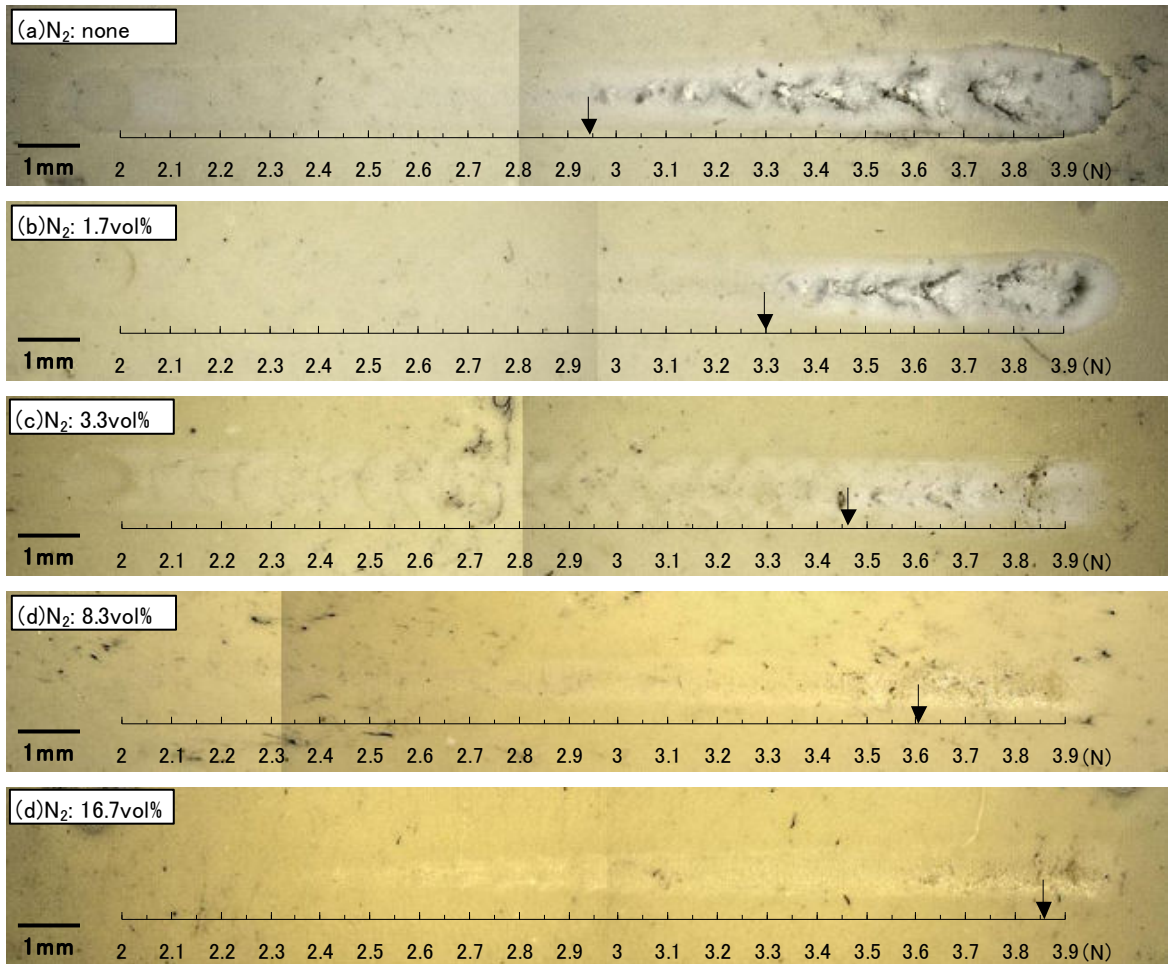


Fig. 4-3-7 Optical images of wear tracks after reciprocating wear test. The scales and arrows indicate variable vertical load and the critical loads, respectively.

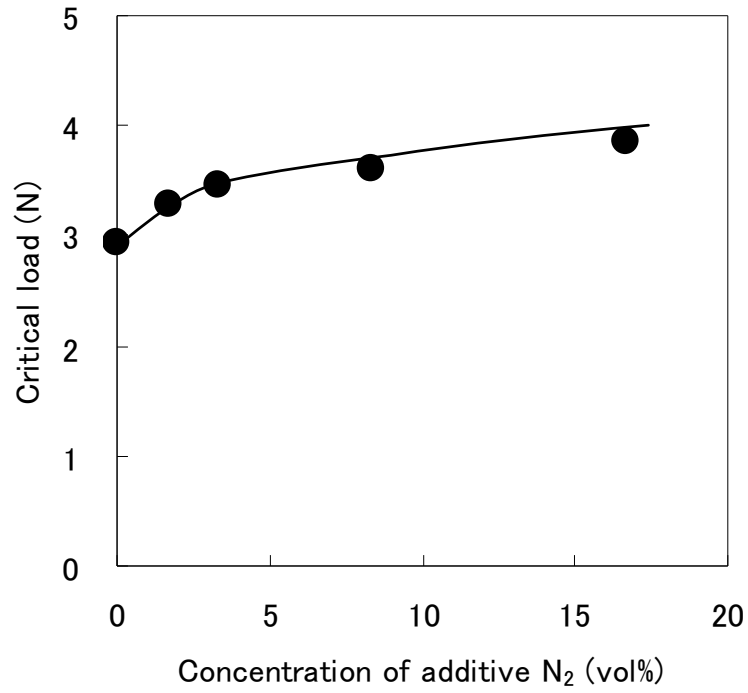


Fig. 4-3-8 Variation of the critical load with concentration of additive nitrogen.

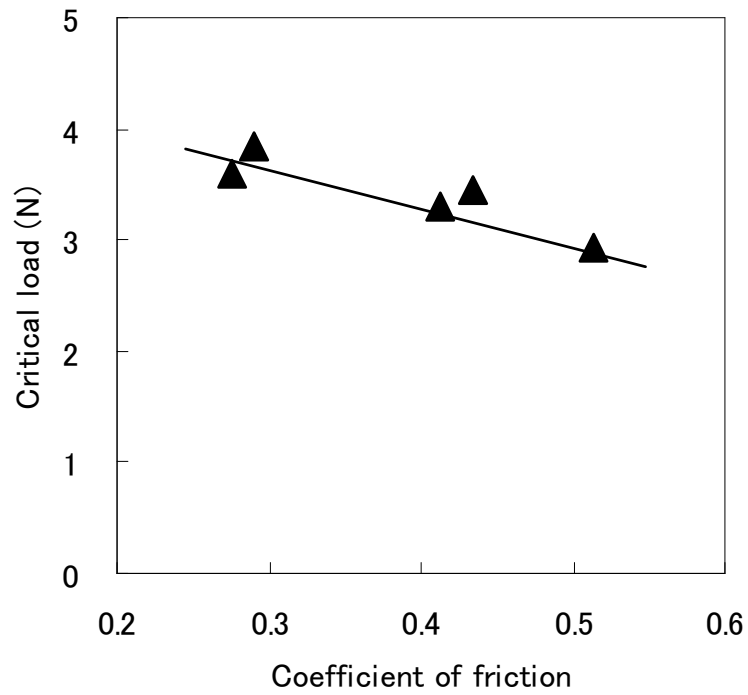


Fig. 4-3-9 Relation between the critical load and friction coefficient of coatings against a sapphire pin.

それぞれのしゅう動面における荷重 2.9 N の位置の表面状態を CLSM により確認した。観察結果を Fig. 4-3-10 に示す。窒素添加が少ない条件で得られた a-C:H 膜はしゅう動による切削作用を受け、細かく碎かれながら摩耗している様子が伺える。これに対し窒素添加が多い場合、表面に初期的に存在していた粒子状付着物はしゅう動により除去されているものの、巨視的な表面構造には大きな変化がなく、しゅう動後もしわや溝は残ったままである。これらの比較から、ワーキングガスへの窒素添加量が少ないほうが摩耗による表面変化が微視的にも巨視的にも大きく、窒素添加量が多いほうがしゅう動に対し a-C:H 膜は形状を保っていると言える。このことから、窒素添加量の違いにより a-C:H 膜の強度が異なっていると考えられる。

このような a-C:H 膜強度の違いは摩耗量の差として現れると考えられる。そこで、荷重 2.9 N の位置でのしゅう動痕断面形状を非接触三次元形状測定装置で測定した。摩耗断面の比較を Fig. 4-3-11 に示す。ワーキングガス中窒素量の増加に伴い摩耗断面の深さ、幅ともに小さくなるのが分かる。摩耗断面プロファイルから求めた摩耗断面積とワーキングガス中窒素量の関係を Fig. 4-3-12 に示す。窒素添加量の増加に伴いしゅう動痕の断面積は小さくなった。このことは、ワーキングガスへの窒素添加量が多いほうがより高剛性な a-C:H 膜が得られ、さらに摩擦の低減効果も加わり、それらの結果としてしゅう動痕の断面積が小さくなると説明できる。このことから窒素添加によって a-C:H 膜の耐摩耗性が向上することが明らかとなった。

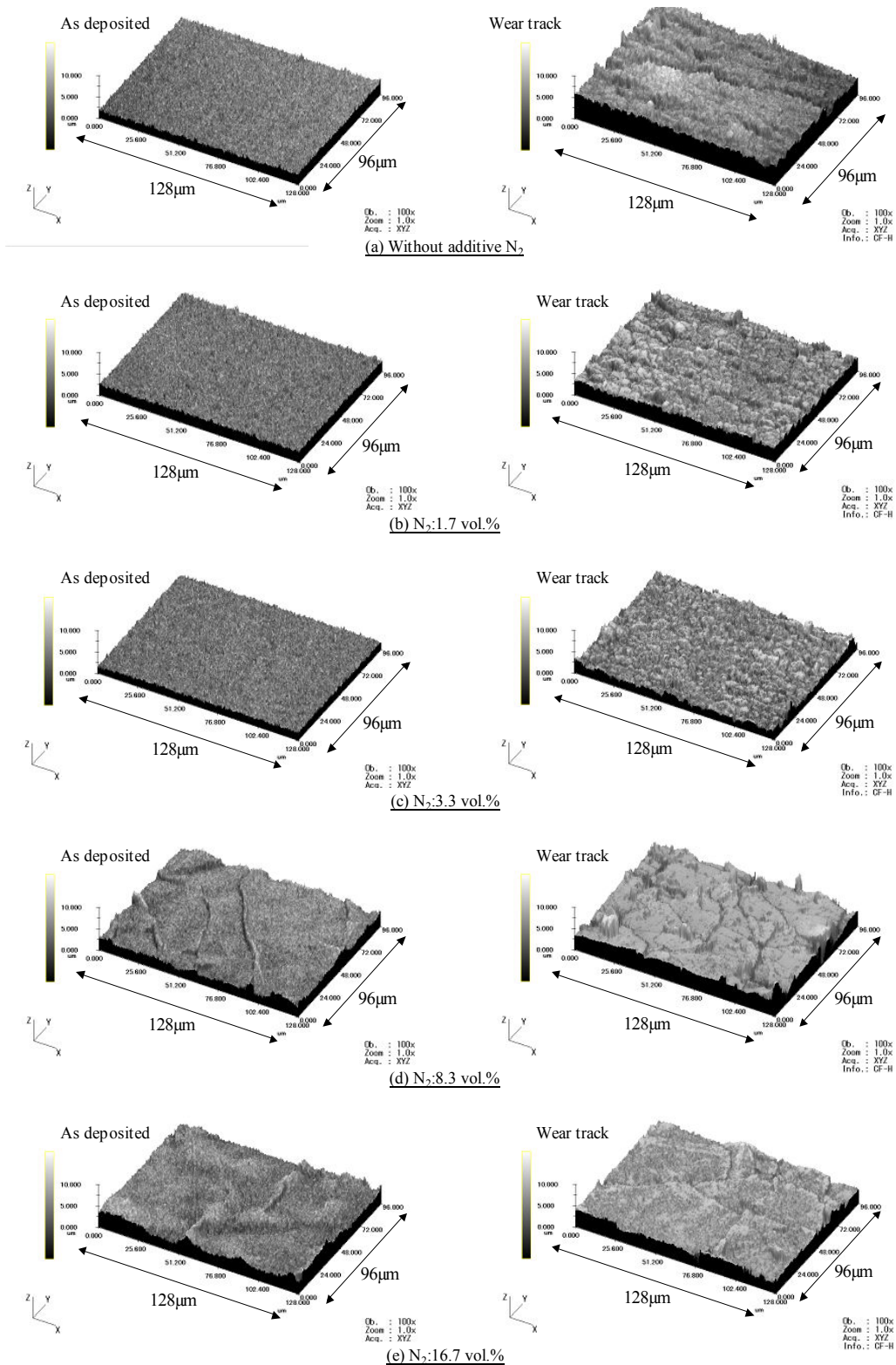


Fig. 4-3-10 3D images of the wear tracks at the position of the vertical load of 2.9 N comparing with surfaces of coatings as deposited; (a) without additive nitrogen, (b) N_2 :1.7 vol.%, (c) N_2 :3.3 vol.%, (d) N_2 :8.3 vol.%, (e) N_2 :16.7 vol.%.

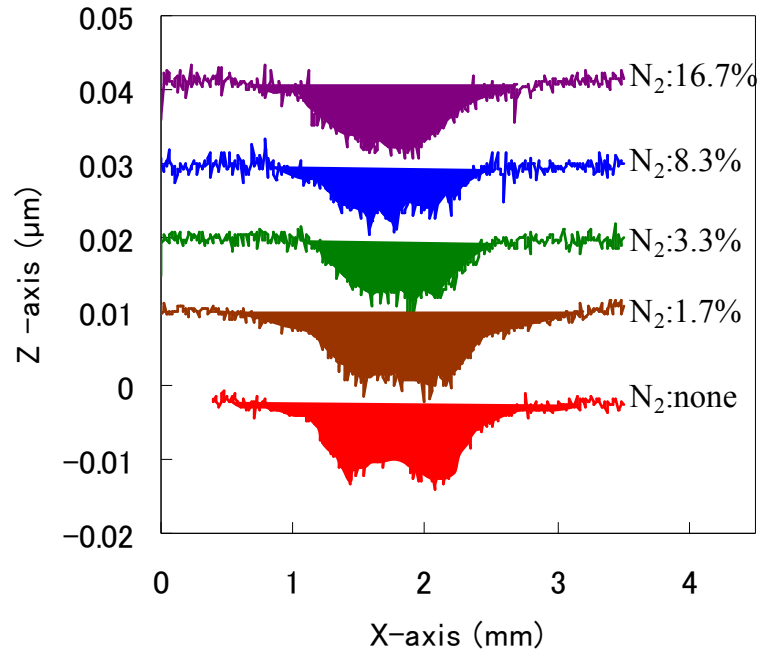


Fig. 4-3-11 Comparison of Cross-sectional profiles of the wear tracks between different concentration of the additive nitrogen.

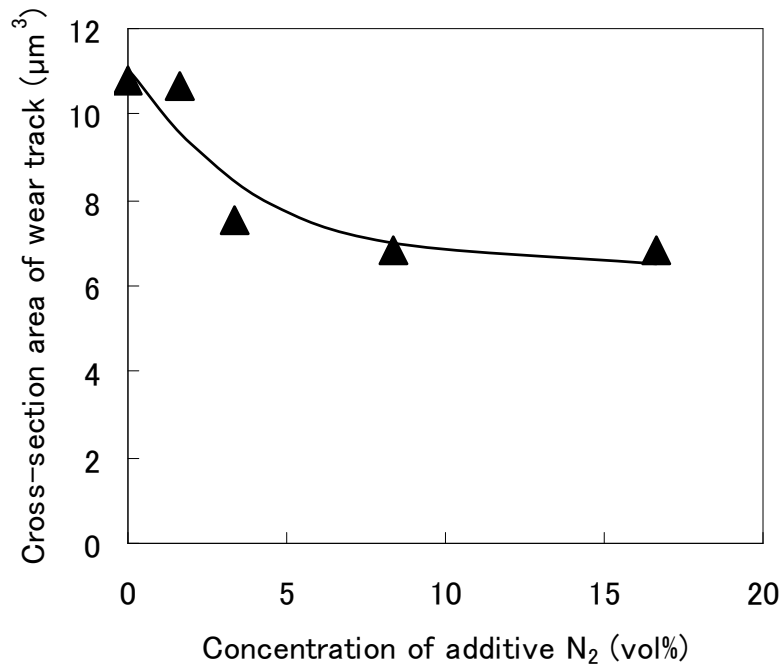


Fig. 4-3-12 Cross-section area of the wear track at the position of the vertical load of 2.9N varying with the concentration of additive nitrogen gas.

4.3.3 結論

CAPPLATによる成膜において、ゴム基材に成膜したa-C:H膜のトライボロジー特性に対するアルゴンワーキングガスへの窒素添加の影響を確認し、以下の結論を得た。

- ・ アルゴンワーキングガスへの窒素添加量が多くなるほど、得られるa-C:H膜の摩擦係数は低下し、窒素添加量 16.7 vol%の条件において 0.13 の摩擦係数が得られる。
- ・ アルゴンワーキングガスへの窒素添加量が多くなるほど、a-C:H膜とEPDM基材の密着性が向上する。
- ・ アルゴンワーキングガスへの窒素添加量が多くなるほど、a-C:H膜の耐摩耗性が向上する。

以上より、大気圧低温プラズマトーチCAPPLATを用いてアルゴンワーキングガスに窒素を 1.7～16.7 vol%添加した条件でゴム上に成膜したa-C:H膜は、ゴム材料の摩擦摩耗低減のためのコーティング膜として有用と言える。

4.4 トライボロジー特性に対する前駆体種類および供給量の影響

第3章で、CAPPLATによる成膜において前駆体種類や前駆体供給量はコーティング膜の表面状態や組成に大きな影響を与えることが確認された。このことは、前駆体種類や前駆体供給量の違いがコーティング膜のトライボロジー特性を変化させることを示唆している。前駆体種類や前駆体供給量とコーティング膜のトライボロジー特性の相関を把握すれば、a-C:H膜の性能を制御する手法として工業的に有用である。

そこで本実験では前駆体種類や前駆体供給量がコーティング膜のトライボロジー特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。

4.4.1 実験

4.4.1.1 基材

本実験ではEPDM基材を用いた。基材の詳細は4.2.1.1に準じた。

4.4.1.2 コーティング膜の作製

本実験ではEPDM基材に成膜を行った。成膜方法は3.4.1.2および3.5.1.2に準じた。

4.4.1.3 コーティング膜のトライボロジー特性評価

得られたコーティング膜のトライボロジー特性はボールオンディスク型摩擦試験機を用いて評価した。摩擦試験後の摺動面を走査型電子顕微鏡(SEM)により30倍と100倍の倍率で観察した。摩擦試験条件およびSEM観察条件は4.2.1.3に準じた。

4.4.2 結果および考察

4.4.2.1 前駆体種類の影響

Figure 4-4-1に異なる前駆体から得られたコーティング膜の摩擦挙動を示す。なお、比較として未処理基材ゴムの摩擦挙動もあわせて示す。これらを比較すると、前駆体種類およびワーキングガス種類の違いにより摩擦挙動は大きく異なることが分かる。これらの中でもアセチレンを前駆体としワーキングガスにアルゴン+窒素混合ガスを用いて得られたa-C:H膜は、摩擦係数がひときわ低くしかも終始安定しているのが分かる。その摩擦係数はおよそ0.16であり、他のコーティング膜の $1/2 \sim 1/3$ の値であった。この摩擦挙動は他のコーティングと比較して、突出して優れている。一方でアルゴン+窒素混合ガスをワーキングガスとしトルエン前駆体から得られたコーテ

ィング膜の摩擦挙動は未処理基材の挙動と類似しており、摩擦開始してすぐに摩擦が上昇し、摩擦極大値を示した後は徐々に摩擦が低下する挙動を示している。試験中の摩擦増大は、コーティング膜の摩滅やはく離によりゴム基材が露出している状況を示唆する。コーティング膜が完全にはく離してゴムと鋼球間の摩擦状態となったときに摩擦は最大となり、その後、ゴム基材の摩耗が進んで表面が荒れてくるに従い摩擦は徐々に低下すると考えられる。よってトルエンを前駆体としアルゴン+窒素混合ガスをワーキングガスとする成膜条件で得られたコーティング膜は、試験終了時にはゴム基材の摩耗がかなり進んでいると推測される。摩擦増大のタイミングを見るとメタンから得られたコーティング膜も比較的摩擦増大のタイミングが早いことから、コーティング膜の摩滅とゴム基材の摩耗がかなり進んでいると推測される。アセチレン/アルゴンワーキングガスの条件とトルエン/アルゴンワーキングガスの条件で得られたコーティング膜についても摩擦増大を示しており、コーティング膜が試験途中で摩滅したと考えられる。

そこで、しゅう動面の損傷を確認するために、試験後のしゅう動面をSEMで観察した。摩擦試験後のしゅう動面のSEM像をFig. 4-4-2に示す。図中の矢印はしゅう動方向を示す。アセチレン/アルゴン+窒素混合ワーキングガスの成膜条件で得られたa-C:H膜のしゅう動面にはコーティングのはく離や摩耗は確認できなかった。このことからa-C:H膜の優れたトライボロジー特性によって、低く安定した摩擦挙動が実現されたと言える。未処理ゴム基材の激しい摩耗状態と比較すると、このa-C:H膜の優れたトライボロジー特性を認識することができる。一方、摩擦試験中に摩擦増大を示したそのほかのコーティング膜はすべて、程度は異なるもののコーティング膜の摩耗が生じていることが分かる。特にメタンから得られたコーティング膜とトルエン前駆体/アルゴン+窒素ワーキングガスの条件で得られたコーティング膜は両方とも摩耗が激しいことから、摩擦試験の比較的早い段階でコーティング膜が摩滅したと考えられる。

以上の結果から、前駆体の違いによってコーティング膜のトライボロジー特性は大きく異なり、メタンやトルエンから得られるポリマー状コーティング膜はトライボロジー特性が劣ることが分かった。これに対し、アセチレン前駆体/アルゴン+窒素ワーキングガスの条件で得られたa-C:H膜は非常に優れたトライボロジー特性を示した。

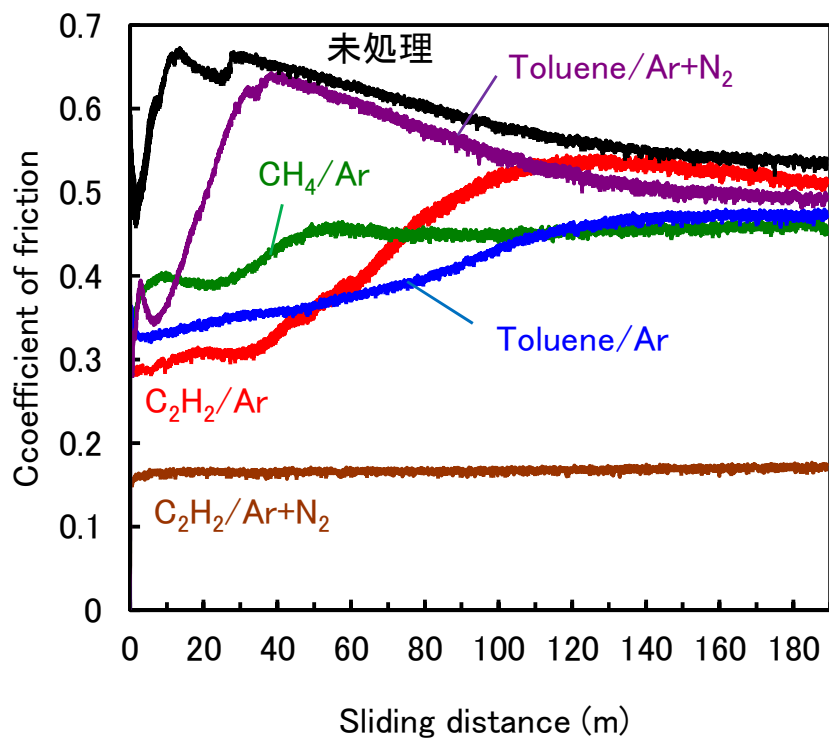


Fig. 4-4-1 Comparison of frictional behaviors of coatings deposited from different precursor

4.4.2.2 前駆体供給量の影響

Figure 4-4-3 に異なるアセチレン前駆体供給量で得られたa-C:H膜の摩擦挙動を示す。なお、比較として未処理ゴム基材の摩擦挙動もあわせて示す。また摩擦挙動が比較的安定なしゅう動距離80~100mの範囲での平均摩擦係数の比較をFigure 4-4-4 に示す。これらを見るとアセチレン流量が多くなるに従い摩擦係数は低く安定し、アセチレン流量 0.5 L/minの条件で得られたa-C:H膜は0.16の低い摩擦係数を示した。またアセチレン流量 0.05 L/minで得られたa-C:H膜は試験途中で急な摩擦上昇を示した。これは前述のように、a-C:H膜の摩滅によりゴム基材と鋼球の摩擦が生じたと考えられる。またアセチレン流量 0.15 L/minで得られたa-C:H膜でも、緩やかな摩擦増大を示した。しかしながら比較的挙動が安定でしかも摩擦係数の値が未処理ゴム基材の値よりも十分低いことから、ゴム表面の露出までは至っていないと考えられる。

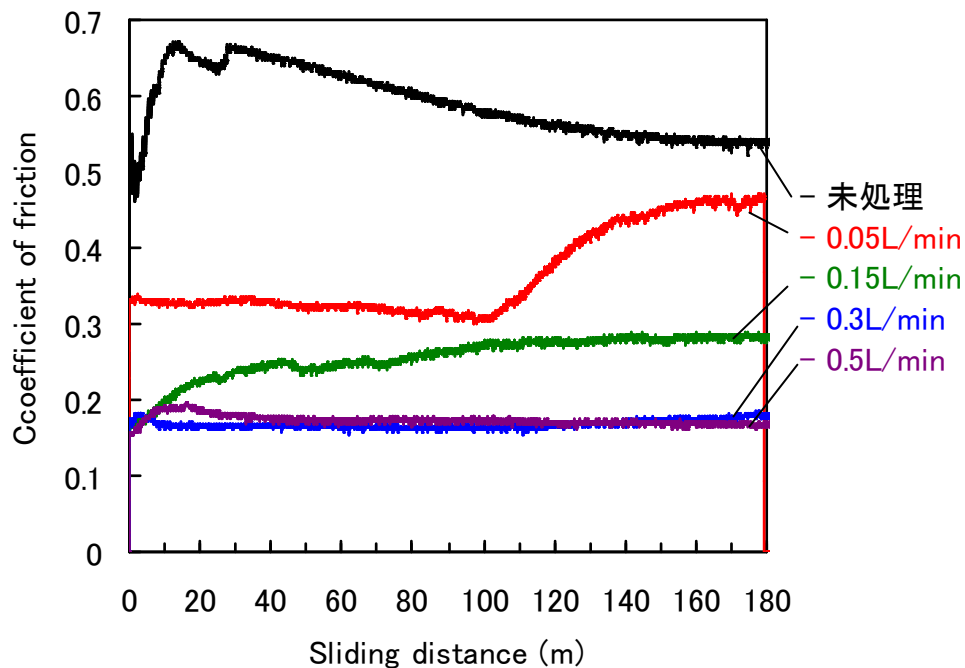


Fig. 4-4-3 Comparison of frictional behaviors of coatings deposited from different acetylene flow rate.

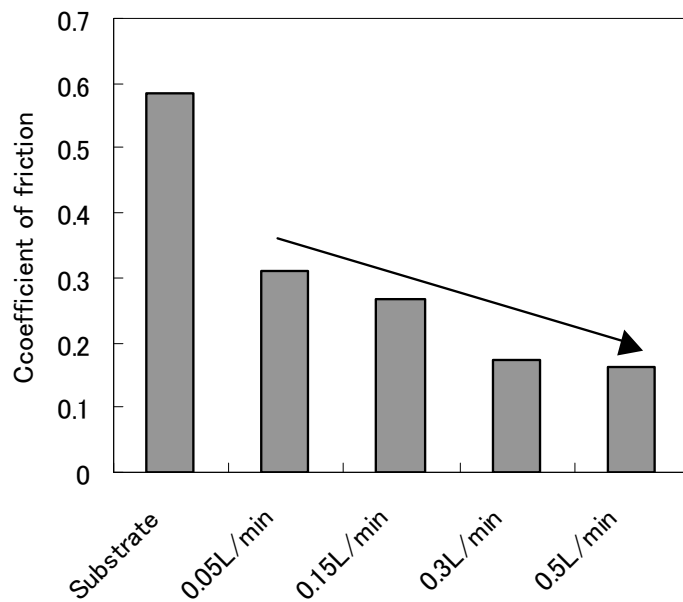


Fig. 4-4-4 Average friction coefficient in the range of sliding distance of 80-100m.

そこで、SEMによる試験後のしゅう動面観察を行った。摩擦試験後のしゅう動面のSEM像をFig. 4-4-5 に示す。図中の矢印はしゅう動方向を示す。摩擦挙動から予想されたとおり、アセチレン流量 0.05 L/minで得られたa-C:H膜は一部摩滅しており、ゴム基材の摩耗を確認できた。またアセチレン流量 0.15 L/minの条件で得られたa-C:H膜ではしゅう動方向に沿った傷やしゅう動方向に垂直に進展した規則的なクラックが見られるが、a-C:H膜がまだ残っておりゴム基材は露出していない。これらに対しアセチレン流量 0.3 L/minおよび 0.5 L/minの条件で得られa-C:H膜で、一部わずかなしゅう動痕が見られるものの顕著な損傷は生じていない。このような耐摩耗性の差はコーティング膜そのものの摩擦係数が強く影響していると考えられる。実際、Fig. 4-4-4 で示した摩擦係数と摩耗状況には相関があり、摩擦が低いほうがa-C:H膜の損傷が少ない傾向である。アセチレン流量 0.3 L/minおよび 0.5 L/minの条件で得られたa-C:H膜の表面は多数の細かいしわが存在しており、前述のアルゴンワーキングガスに窒素を添加した場合と同様に、この細かいしわにより接触部の真実接触面積が低減されることで摩擦が低下していると考えられる[2]。一方、アセチレン流量が少ないとa-C:H膜は多孔質で粗な構造となり、しゅう動による掘り起こし作用を受けやすくなることで摩耗のしやすさにもつながっていると考えられる。

以上のことから、アセチレン流量によりa-C:H膜のトライボロジー特性は大きく異なることが分かった。また、アルゴンのみをワーキングガスとして用いた本実験において、アセチレン流量が 0.3 L/min以上で得られたa-C:H膜は、非常に優れたトライボロジー特性を示すことが明らかとなった。

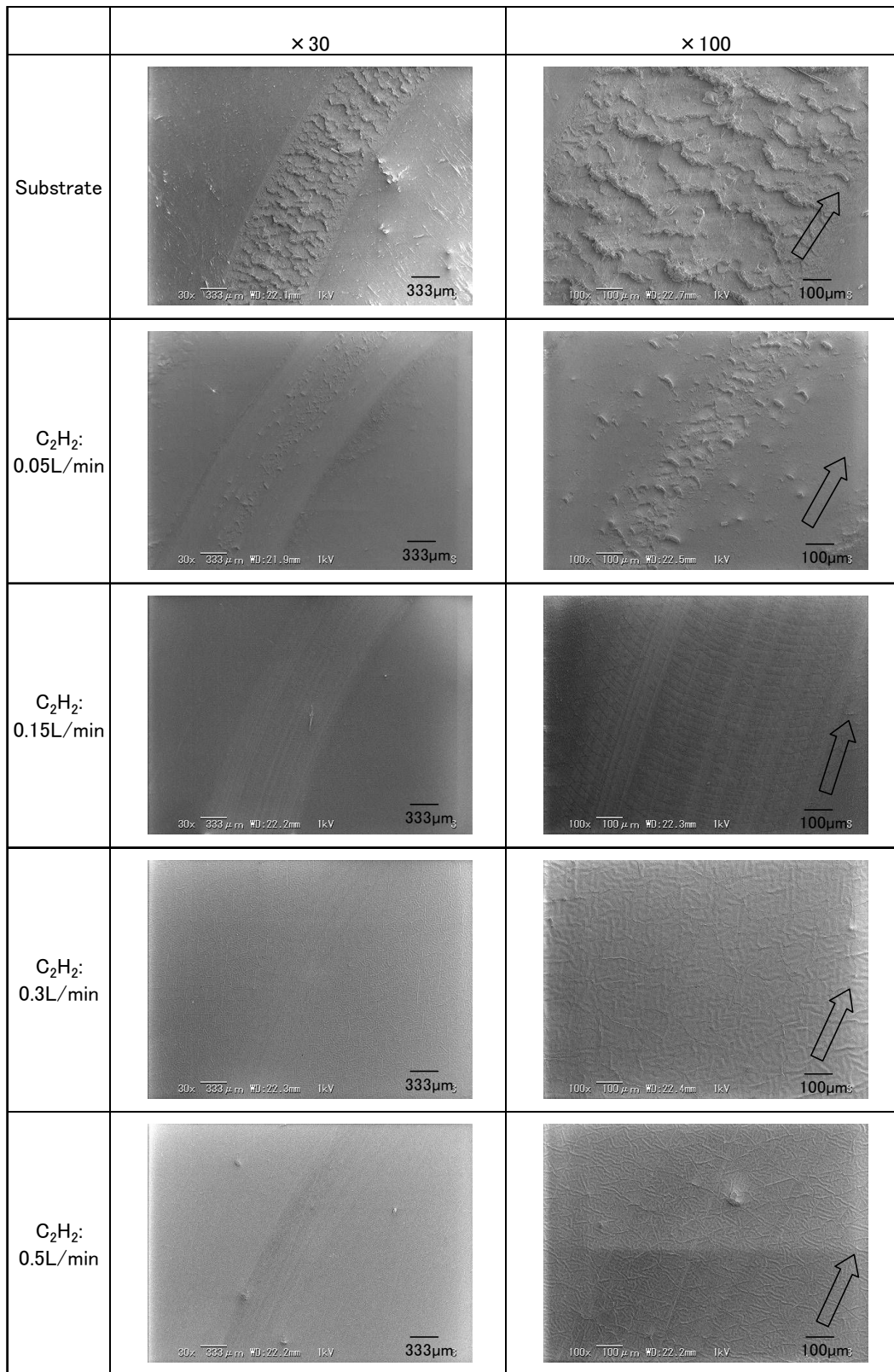


Fig. 4-4-5 SEM images of wear tracks after friction measurement. Arrows represent sliding direction.

4.4.3 結論

CAPPLATによるゴム基材へのa-C:H成膜において、前駆体種類と前駆体供給量がトライボロジー特性に与える影響を確認した。

メタンやトルエンから得られるポリマー状コーティング膜と比べ、アルゴン+窒素混合ガスをワーキングガスとしてアセチレンを前駆体から得られたa-C:H膜は優れたトライボロジー特性を示すことが明らかとなった。

また、アルゴンのみをワーキングガスとしてアセチレン前駆体から成膜する場合、アセチレン流量が多い条件（本実験では0.3 L/min以上）で成膜したほうが優れたトライボロジー特性を示すa-C:H膜が得られる。

これらのことから、CAPPLATによるゴム表面へのa-C:H成膜において、前駆体にアセチレンを用い、かつアセチレン流量を多くする、もしくはアセチレン流量が少ない場合にアルゴン+窒素混合ガスをワーキングガスに用いると優れたトライボロジー特性を示すa-C:H膜を得ることができる。ワーキングガスにアルゴン+窒素を用いた場合に、アセチレン添加量がトライボロジー特性にどのように影響するかを確認することは、今後の課題である。

4.5 結論

第4章では、CAPPLATによるゴム基材へのa-C:H成膜における成膜条件とトライボロジー特性の相関を明らかにすることを目的とし、成膜雰囲気への酸素添加、ワーキングガスへの窒素添加、前駆体種類および前駆体供給量がトライボロジー特性に与える影響を確認した。その結果、以下のような結論を得た。

- 酸素含有雰囲気で成膜すると油状で粘性の強いコーティング膜が得られる。このコーティング膜は摩擦が高く、摩耗やはく離を生じやすい。
- アセチレンを前駆体とし、アルゴンワーキングガスに窒素を1.7~16.7vol%添加した条件で得られるa-C:H膜は、低く安定した摩擦挙動を示し、またゴム基材との密着性が高く耐摩耗性に優れる。
- メタンやトルエンと比較して、前駆体にアセチレンを用いるとより優れたトライボロジー特性を示すa-C:H膜が得られる。
- 前駆体にアセチレンを用い、かつアセチレン流量を多く設定することでより優れたトライボロジー特性を示すa-C:H膜が得られる。

以上のことから、本研究においてCAPPLATにより得られたa-C:H膜は、ゴム基材の摩擦低減と耐摩耗性向上を目的とした新規コーティング膜として期待できる。

参考文献

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, Springer Science + Business Media, LLC, (2008) 141
- [2] A.Erdemir, C.Donnet, *J. Phys. D Appl.Phys*, **39** (2006) R311
- [3] A. Grill, *Wear*, **168** (1993) 143
- [4] J. Robertson, *Mater.Sci.Eng.R.*,**37** (2002) 12
- [5] H. Takikawa, N. Miyakawa, S. Minamisawa T. Sakakibara, *Thin Solid Film*, **457** (2004) 143
- [6] N. Miyakawa, S. Minamisawa, H. Takikawa T. Sakakibara, *Vaccum*, **73** (2004) 611
- [7] D. Tsubone, T. Hasebe, A. Kamijo, A. Hotta, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 6423
- [8] D. Martinez-Martinez, M. Schenkel, Y.T. Pei, J. Th. M. De Hosson, *Thin Solid Films*, **519** (2011) 2213

第5章 総括

本研究は、大気圧低温プラズマジェット装置（CAPPLAT）によるゴム基材へのアモルファスカーボン成膜技術の確立を目的とした。その狙いは、ワイパーブレードラバー、ウェザーストリップ、ジョイントブーツ、ゴムシール、Oリングに代表される重要な工業部品であるゴムしゅう動部品向けの新しいコーティング膜およびその成膜技術の開発である。

第2章ではCAPPLATによるアモルファスカーボン成膜の基本手法を検討した。CAPPLATによる成膜において周辺空気の混入を防いだ雰囲気成膜する手法を検証した結果、摩擦摩耗低減に有用なa-C:H膜をゴム基材に効率よく成膜することが可能となった。これにより、本技術の基礎となるa-C:H成膜手法を確立できた。

第3章では、第2章で確立したa-C:H成膜手法をベースとし、成膜条件とコーティング膜組成の相関を明らかにすることを目的とし、成膜雰囲気への酸素添加、ワーキングガスへの窒素添加、前駆体供給量および前駆体種類がコーティング膜組成に与える影響を確認した。その結果、①成膜雰囲気への酸素の混入を防ぐ、②ワーキングガスをアルゴン、より望ましくはアルゴン+窒素混合ガスとする、③前駆体としてアセチレンを用い供給量を最適化する、といった条件設定をすることで、より緻密で表面粗さの小さいa-C:H膜が得られることが分かった。これらの検討により得られた知見は、CAPPLATによるa-C:H成膜技術において、コーティング膜の性能や品質を制御する重要な因子となる。

第4章では、実際にゴム基材に成膜して、これらの成膜条件とトライボロジー特性の相関を確認した。この結果、第3章の結論で提示した三つの条件設定により摩擦が低くかつ安定で、耐摩耗性とゴム基材への密着性が優れるa-C:H膜を得ることが可能となった。

以上に示したCAPPLATによるゴム基材へのa-C:H成膜に関する一連の研究を通して得た知見により、ゴムしゅう動部品向けの新しいコーティング膜およびその成膜技術を確立できた。今後、実用化を目指したより具体的な検討を進め、従来の真空プロセス成膜技術の持つ課題を解決できれば、ゴム製品へのアモルファスカーボン成膜プロセスは劇的な進化を遂げると確信する。

公表リスト

関連論文（1）

N. Mizote, S. Kuroda, “Friction Characteristics of Amorphous Carbon Films on Rubber Deposited by Cold Atmospheric Pressure Plasma”, *Tribology Online*, **7** (2012) 234

関連論文（2）

溝手範人, 黒田真一, “窒素添加大気圧低温プラズマでゴム表面に成膜したアモルファスカーボンの摩擦摩耗特性”, *トライボロジスト*, **58** (2013) in Press.

学会発表

N. Mizote, S. Kuroda, “Deposition of Carbon Thin Film by the Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma”, 3rd International Conference on Advanced Science and Technology for Materials, Manufacturing and Measurement, Dalian, China (September 15-19, 2010)

N. Mizote, S. Kuroda, “Deposition of Carbon Thin Film by Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma”, 4th International Conference on Advanced Science and Technology for Materials, Manufacturing and Measurement, Seoul, Korea (August 17-19, 2011)

溝手範人, 黒田真一, “大気圧低温プラズマによりゴム表面に成膜した炭素膜の摩擦特性”, トライボロジー会議 2012 春, 東京 (May 14-16, 2012)

溝手範人, 黒田真一, “大気圧低温プラズマによりゴム上に成膜した炭素膜の摩擦特性に対する窒素の影響”, トライボロジー会議 2012 秋, 北海道室蘭市 (September 16-18, 2012)

特許

溝手範人，黒田真一，細井克比古，”炭素膜、高分子製品、炭素膜被覆材の製造方法、成膜方法、及び、成膜装置”，特許申請中

謝辞

本研究のきっかけを与えていただき、また研究開始から本論文をまとめるまで4年もの長期間にわたり終始変わらぬご指導ご鞭撻を賜りました群馬大学大学院工学研究科生産システム工学専攻 黒田真一 教授に心より深く感謝申し上げます。

また、本研究に対し多くの貴重な助言とご指導を賜りました群馬大学大学院工学研究科生産システム工学専攻 河井貴彦 助教授に深く感謝申し上げます。

本論文を完成させるにあたり、懇切なるご指導と審査を賜りました群馬大学大学院工学研究科環境プロセス工学専攻 尾崎純一 教授、同工学研究科応用化学・生物化学専攻 白石壮志 准教授、同工学研究科電気電子工学専攻 高橋俊樹 准教授、同工学研究科応用化学・生物化学専攻 奥浩之 准教授に厚く御礼申し上げます。

また、企業に所属する技術者として本研究を進めるうえでの心構えや考え方のご指導を賜りました、宇都宮大学客員教授 須齋 崇 様に深く感謝申し上げます。

クレスール株式会社の取締役社長 森多美雄 様、細井克比古 博士には本研究における実験に関するご指導と多大なるご協力を賜りましたことに、深く感謝申し上げます。

本研究の機会をいただき、また研究の円滑な運営のためにご助力くださいました株式会社ミツバ 代表取締役社長 阿久戸庸夫 様、常務執行役員 長瀬裕一 様、技術開発部長 福田孝之 様、技術開発第二課長 佃徹 様、開発管理部 弁理士 津久井道夫 様ならびに技術開発第二課員の皆様に心から感謝申し上げます。

また、群馬大学大学院工学研究科生産システム工学専攻 黒田・河井研究室の皆様の支えなしでは本研究を成し遂げることはできなかつたと深く感じております。心から感謝申し上げます。

最後に深く理解のもと、私を支えてくれた家族に感謝の意を表します。