

プラズマCVD法によるポリカーボネート上への DLC膜の形成

Diamond-Like Carbon Films Deposited on Polycarbonates by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

田原 充* 出水 敬** グエンクオンケン***
Mitsuru Tahara Kei Demizu Nguyen Kien Cuong

(2004年7月16日 受理)

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on polycarbonate (PC) films by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition. Methane mixed with hydrogen or argon was used as a material gas for film deposition. Bonding states and film quality were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. We investigated influences of mixed gases on friction coefficients of DLC films. The friction coefficients (μ) of DLC films deposited on PC ($\mu = \text{ca. } 0.3\text{-}0.4$) were lower than that of blank PC ($\mu = \text{ca. } 0.6$), irrespective of which mixed gas was used (H_2 or Ar). On the other hand, fluctuation of friction coefficients of DLC films was larger than that of blank PC. A two-layer film was deposited on PC to improve the friction property of DLC film on PC. This film's surface was constructed with CH_4/H_2 , and the interlayer was constructed with CH_4/Ar . The two-layer film was found to provide a low friction coefficient and low fluctuation of frictions.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, DLC, ポリカーボネイト, プラズマ, アルゴン

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は水素を含有した非晶質炭素膜の呼称であり、高硬度、低摩擦係数、耐摩耗性、耐腐食性、低凝着性等の特徴から金型、電子部品、磁気ヘッドやハードディスクの保護膜、切削工具等幅広い分野にわたって応用されている¹⁾。これまで、DLC膜はほとんど金属上に形成されていたが、最近では摩擦特性向上のためにO-リングゴム上に作製した例²⁾やガスバリア性を目的としてペットボトルの内壁³⁾に作製する等高分子材料表面に作製されたDLC膜が発表されている。高分子表面への

DLC膜の作製には基板が高温になることによる熱分解や熔融を避けるため、高周波プラズマCVD法とイオン化蒸着法が主流となっている。しかし、どちらの方法も基板となる高分子がポリカーボネイト(PC)やアクリル樹脂の場合は膜の密着性が低く、DLCの製膜が困難であった²⁾。

PCは光学的に広いスペクトル領域で透明で、かつ機械的特性が良好なため、様々な分野で用いられている。しかし、PCの表面は擦り傷に弱く、表面保護のためアクリル系の樹脂等によるハードコートが必要となっている。平滑性に優れ、硬度が高いDLC膜はPCの表面保護材として適していると考えられ、PC表面へDLCをコーティングする方法の開発が望まれている。我々はPC表面にDLC膜を作製するため、基板の変形によく追従するフレキシブルなDLC膜を作製し、PCとの密着性を向上させることを検討した。原

* 化学環境部 繊維応用系

** 機械金属部 金属材料系

*** ハノイ自然科学大学

料ガス中へのアルゴン (Ar) ガスの添加量によって DLC 膜が軟質から硬質に変化することが Grill らの研究からわかっているため⁴⁾, メタン (CH₄) と Ar の混合ガスを用いて, プラズマ CVD 法による PC 表面上への DLC 膜の形成を試み, 生成した薄膜の化学構造・結合状態や摩擦係数等に及ぼす混合ガス比の影響を検討した. さらに, 作製した膜の表面の摩擦特性をさらに改善させるため, CH₄/Ar 混合ガスから作製した膜を中間層として, その上に CH₄/H₂ の混合ガスから DLC 膜を作製し, その特性の検討を行った.

2. 実験方法

(1) 試料

PC 試料は厚さ 0.5mm, 約 50mm×50mm のタキロン(株)製シートをエタノールで超音波洗浄したものをを用いた.

(2) プラズマ処理

PC の前処理および DLC 製膜は図 1 に示すような 13.56MHz の高周波を用いた平行平板電極型の低温プラズマ処理装置で行った⁵⁾. 電極の大きさは 150mm×114mm, 電極間の距離は 50mm に固定し, 電極を水冷しながら, 試料を RF 電源側の下部電極の中央に置き, プラズマ処理した.

製膜前の PC 表面に, 前処理として RF 出力 300W, ガス圧 26.7Pa の条件下で Ar プラズマ処理を 5 分間行い, 試料表面のクリーニングを行った. アルゴンガスはマスフローコントローラによってガス流量を調整しながらアース側 (上部) 電極に開けた多数の小穴か

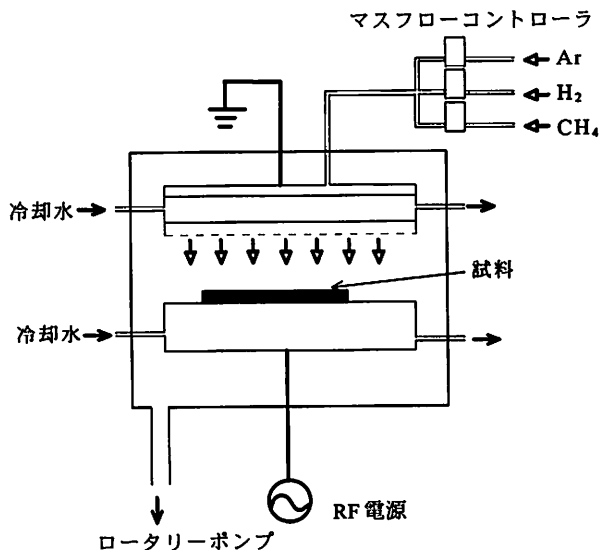


図 1 プラズマ CVD 装置の概略図

Schematic drawing of RF plasma-enhanced chemical vapor deposition apparatus

らシャワー状に導入した. チャンバー中のガス圧力は隔膜式のパラトロン圧力計を使用して測定を行った. 製膜は, 反応ガスを CH₄/Ar あるいは CH₄/H₂ の混合ガスとして Ar ガスの場合と同様に導入し, 混合比を変化させて RF 出力 300W, ガス圧 26.7Pa の条件下において 30~60 分間の所定時間行った.

(3) 評価

作製した膜の摩擦特性の評価には図 2 のような往復動型の摩擦実験装置を用い, 荷重: 0.5N, 摩擦速度: 20mm/s, 摩擦ストローク: 5mm, 往復摩擦回数: 7200 回の条件で, 大気中 (湿度 35% 以下) で行った. 摩擦相手材としては, JIS SUJ2 (ASTM 52100) の鋼球 (直径 4.8mm) を用いた⁶⁾.

また, DLC 膜の炭素と結合した水素の状態はフーリエ変換赤外分光分析装置 (FTIR) の Thermo-Nicolet VATAR 360 を用いて測定したスペクトルから検討を行った. FTIR 測定は約 500nm 以上の厚みを持った DLC 膜を作製した PC 基板について行った. DLC 膜の構造は Renishaw ラマン分光分析装置を用いて得られたスペクトルによって解析を行った. 測定は 632.8nm の波長を持つ He/Ne レーザを励起源として使用した.

3. 結果と考察

(1) FTIR スペクトル

図 3 に PC およびその上に作製した膜の FTIR スペクトルを示した. ブランク PC は 2970cm⁻¹ に CH₃ 結合の伸縮振動による吸収が見られる. PC 上に形成した膜の FTIR スペクトルはいずれの場合も 2920cm⁻¹ 附近に現れた. この吸収は逆対称の sp³CH₂ と sp³CH 伸縮振動に対応する⁷⁾. このように, 生成膜の IR の吸収スペクトルは PC のものと明らかに異なる. 2920cm⁻¹ 附近の幅広い吸収バンドは DLC の典型的なスペクトルと言われており⁸⁾, 生成した膜が DLC 膜であることが推測できた. しかし, ガス混合比の異な

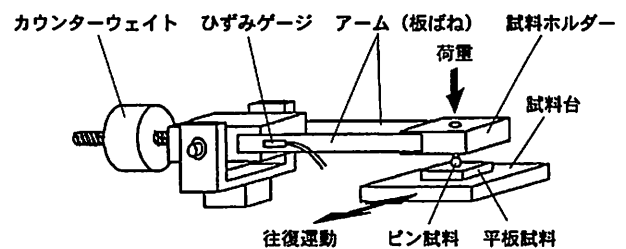


図 2 往復動型摩擦実験装置の概略図

Schematic drawing of pin-on-flat-type reciprocating friction test apparatus

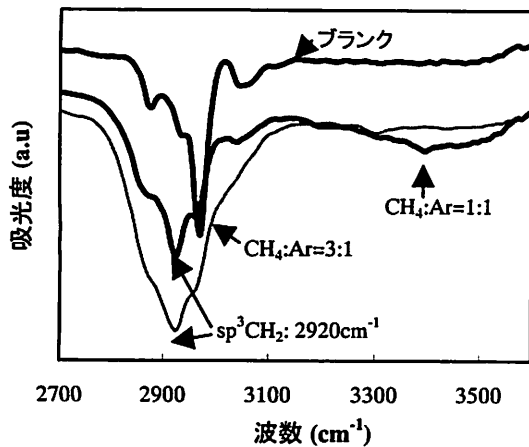


図3 生成膜のFTIRスペクトル

FTIR spectra of carbon films deposited in CH₄/Ar plasmas with several CH₄ contents

る二つのDLCにおいても同じ波数のピークが現れ、両者の構造の差はIRスペクトルでは明確にできなかった。

(2) ラマン分光散乱スペクトル

DLC膜と比較するため、炭素の結晶体であるダイヤモンド薄膜およびグラファイト粉末のラマンスペクトルの測定結果を図4に示す。ダイヤモンド薄膜では1330cm⁻¹付近に一つの鋭いピークが見られる。また、結晶性の高いグラファイトでは1580cm⁻¹付近に一つのラマンバンドが現れるが、これはグラファイトの六角網面構造の面内振動にかかわるラマン散乱スペクトルであり、G(graphite)バンドと呼ばれている。

図5にPC表面上に種々のAr/CH₄混合ガスから形成した薄膜のラマン散乱スペクトルを示す。いずれの場合も波数1500cm⁻¹付近にブロードなピークが認められ、これはダイヤモンド薄膜やグラファイトのような結晶性の鋭いピークと異なり、非晶質成分の存在を示す。これらのスペクトルはガウス関数を用いた波形

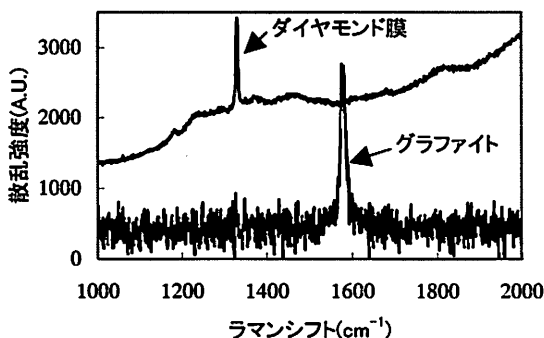


図4 ダイヤモンド膜およびグラファイト粉末のラマン散乱スペクトル

Raman spectra of a diamond film and graphite powder

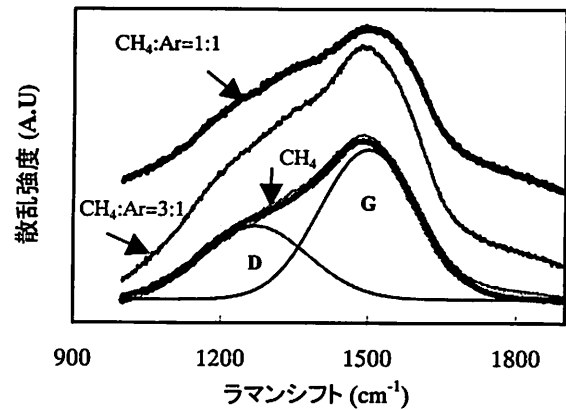


図5 生成したDLC膜のラマン散乱スペクトル
Raman spectra of the DLC films deposited in CH₄/Ar plasma with several CH₄ contents

分離法によって2成分に分離され、1500cm⁻¹付近のGバンド以外に、1300cm⁻¹付近に現れるD(disorder)バンドと呼ばれるピークで構成される。このDバンドは炭素の結晶性が低下すると、sp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわる散乱光として現れ、アモルファスな炭素の増加とともに相対強度が増加するといわれている⁹⁾。図5に示すように、PC表面に生成された膜はいずれもTakiら¹⁰⁾が報告しているような非晶質であるDLC膜特有のラマン散乱スペクトルが得られることが確認できた。導入ガスがCH₄100%(Ar0%)の場合、波形分離法による2つのピークは、それぞれ1270cm⁻¹と1500cm⁻¹附近に位置し、相対強度比I_D/I_Gの値は0.54である。また、導入ガスのCH₄:Arの比を3:1にするとI_D/I_G率が0.60と増大する。さらに、CH₄:Arの比を1:1に増加するとI_D/I_G率はさらに0.69と増大し、CH₄:Arの比が3:1の場合と比べてDバンドとGバンドの位置は高波数側にピークシフトする。これは、Arガスを導入するとCH₄ガスの分解量がプラズマ中に増加し、PC表面上に衝突する粒子密度が増え、膜中の水素原子が離脱し、膜中にsp²炭素原子が増加することに起因すると考えられる¹¹⁾。

(3) 摩擦実験

CH₄およびArガスの混合比を変えてPC上に作成したDLC膜の摩擦係数と摩擦回数との関係を図6に示した。ブランクPCの摩擦係数は約0.6であるのに対して、導入したCH₄:Arの比が3:1の混合ガスから得られたDLC膜では摩擦係数が約0.3と低くなることが明らかになった。しかし、摩擦係数の変動は比較的大きくなっている。また、CH₄:Arの比が1:1の混合ガスから作製されたDLC膜については摩擦係数は同程度に小さくなるが、摩擦係数の変動がさらに

大きくなり、摩擦回数が5000回を越えた付近で摩擦係数が急に大きくなった。これは、膜の剥離あるいは膜の損傷・消失によるものと考えられる。

膜の密着性に関する試験法として通常スクラッチ試験と圧痕試験がよく用いられている。しかし、基板が金属と異なり、硬度の低いPCではこれらの方法では測定は非常に難しい。また、一般に高分子等の膜では基盤目(クロスカット)法があるが、DLC膜ではテープの接着剤との接着力が弱くこの方法では測定が困難である。

CH₄/Ar 混合ガスを用いて作製した膜をエタノールによる超音波洗浄を行ったところ膜の剥離が認められず、PC基板との密着性は比較的良好であると考えられる。また、CH₄/Ar 混合ガスから生成したDLC膜は、金属表面に作製するときによく用いられるCH₄/H₂から生成したDLC膜と比較して内部応力が小さいといわれており⁷⁾、今回のラマン散乱スペクトルの結果からもわかるように、sp²炭素原子が増加することによって膜の残留応力が減少し¹¹⁾、フレキシブルな膜となったことが考えられる。

今回作製したDLC膜の密着性を直接測定することは困難であるが、エタノール洗浄で膜のはく離が認められなかったこと、およびsp²炭素原子の増加によって残留応力が減少することからCH₄/Ar混合ガスを原料として作製したDLC膜ではPC基板上において比較的良好であったと考えることができる。従って、CH₄/Ar混合ガスから作製したDLC膜では、密着性不足よりもむしろ硬さが低いために膜が損傷し、摩擦係数の変動が大きくなったと考えられる。

一方、CH₄/H₂混合ガスを原料としたDLC膜は金

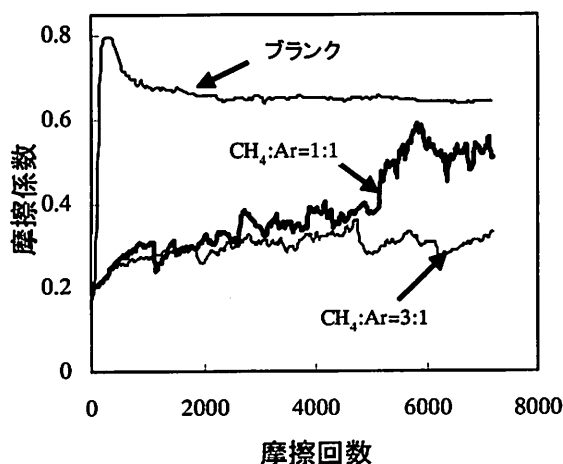


図6 種々のCH₄/Ar混合ガスによるDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of DLC films deposited in CH₄/Ar plasma with several CH₄ contents

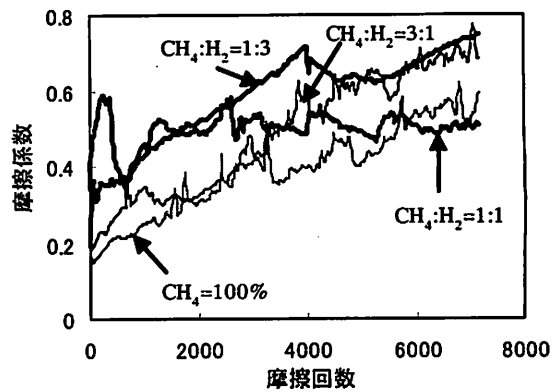


図7 種々のCH₄/H₂混合ガスによるDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of DLC films deposited in CH₄/H₂ plasma with several CH₄ contents

属上にコーティングされ高い硬度や低い摩擦係数が得られることはよく知られており、PC基板上への高硬度、低摩擦係数の保護膜として期待されるが、PC上にCH₄/H₂の比を種々変化させてコーティングしたDLC膜の摩擦実験結果は、図7に示すように、摩擦係数の変動が非常に激しく、繰り返し摩擦によって摩擦係数が非常に大きくなった。また、エタノールを用いた超音波洗浄で簡単に剥離することから、PC上に直接コーティングしたCH₄/H₂混合ガスから作製したDLC膜はPCとの密着性が低いと考えられる。

そこでCH₄/Ar混合ガスによる膜の硬さを改善するため、この膜を中間層として、この膜の上にCH₄/H₂(1:1)の混合ガスを用いてDLC膜を作製した。その積層膜の摩擦実験結果を図8に示す。図8からわかるように、積層膜の摩擦係数は約0.3と低い値を維持したままで、同時に摩擦係数の変動も小さく安定しており、7200回の繰り返し摩擦でも膜のはがれることがなかった。このようにCH₄/Ar、CH₄/H₂混合ガスから作製したDLC膜をPC上に積層することによって安定した低摩擦係数を持つDLC膜を作製することが可能になった¹²⁾。

4. まとめ

CH₄/Ar混合ガスから作製した膜を中間層として、その上にCH₄/H₂混合ガスを用いて膜を作製することによって、耐摩耗性に優れた摩擦係数の低い平滑な膜を作製することがわかった。

現在、PCへのDLCの応用として、Ar/CH₄混合ガスを用いてCDやDVD上に製膜することを行っており、当該技術の実用化を検討している。

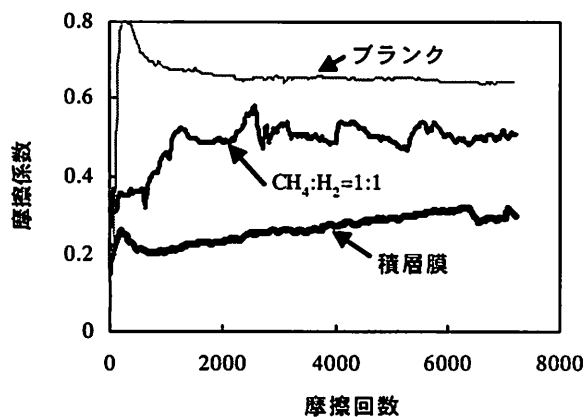


図8 積層したDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of two-layer DLC films in which the first layer and the second layer were deposited in CH_4/H_2 plasma and CH_4/Ar plasma respectively

参考文献

- 1) 熊谷 泰：表面技術, 52 (2001) p.548
- 2) 中東孝浩, 井浦重美：第5回トライボコーティングの現状と将来シンポジウム予稿集 (2003) p.65
- 3) 白倉 昌：表面技術, 52 (2001) p.853
- 4) A. Grill: J. Surf. Coat. Technol., 94/95 (1997) p.507
- 5) N. K. Cuong, M. Tahara, N. Yamauchi and T. Sone: Surf. Coat. Technol., 174/175 (2003) p.1024
- 6) 出水 敬, 白川信彦：大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 16 (2002) p.29
- 7) E. Tomaslla, C. Meunier and S. Mikhailov: Surf. Coat. Technol. 141 (2001) p.286
- 8) J. Ristein, R. T. Stief, L. Ley and W. Beyer: J. Appl. Phys., 84 (1998) p.3836
- 9) 中溝 実：炭素 (1997) p.105
- 10) Y. Taki and O. Takai: Thin Solid Films, 316 (1998) p.45
- 11) Z. Sun, C. H. Lin, Y. L. Lee, J. R. Shi, B. K. Tay and X. shi: J. Appl. Phys., 87 (2000) p.8122
- 12) 大阪府立産技研：特願2003-164627.