

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760581

研究課題名(和文) パルスアークが生む超高密度プラズマ流によるマイクロDLCコーティング法の開発

研究課題名(英文) Development of mirco DLC coating method using high-density plasma flow generated by pulsed arc discharge

研究代表者：

上坂 裕之 (Kousaka Hiroyuki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90362318

研究成果の概要(和文)：パルスアークが生み出す超高密度プラズマ流による、100 μm 程度の微小幅内面へのDLCコーティングの可能性を検討した。まず、PTFEのパルスプラズマアブレーションによって成膜されるDLC膜の高硬度化手法として、成膜雰囲気への微量の水分の混入が有効であることが明らかになった。次に、パルスプラズマアブレーションによって幅1.0mm、0.5mm、0.2mmのスリット内面へのDLC成膜を試みた。その結果、幅1.0mmのスリット内面には入り口から10mm程度の内面にまで成膜されたが、0.5、0.2mm幅のスリット内面においては、成膜されなかった。

研究成果の概要(英文)：The possibility of diamond-like carbon coating to the inside of narrow slit (less than a few hundred microns in width) by using ultra-high-density plasma flow generated by pulsed arc discharge was investigated. It was revealed that inclusion of small amount of water molecule in coating chamber is effective to increase the hardness of the DLC film deposited by pulsed plasma ablation of PTFE. Then, DLC coating to slits 1.0, 0.5, 0.2 mm in width, which was made by 2 stainless-steel plate, was attempted; the results showed that the length of 10 mm from the entrance of the slit was coated in the case of 1.0 mm slit, while almost no film was coated in the cases of 0.5 and 0.2 mm slits.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：パルスアークプラズマ，アブレーション，ダイヤモンドライクカーボン，スリット内面，PTFE，硬度，水蒸気

1. 研究開始当初の背景

日本のものづくりにおいて、金型や機械部品に関連する技術は、世界との競争に勝つために必須の基盤技術である。それらの一つに、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)成膜などのプラズマを利用した表面修飾技術がある。例えば射出成形金型へのDLC成膜は、

離型性向上による生産性向上や耐摩耗性向上による金型の長寿命化に繋がる。

あらゆる製造業では、中国や韓国等による急速な追い上げにより、高付加価値製品へのシフトが求められており、加工技術はより微細な形状を対象とする方向へと進化した。しかしながら機械加工が100 μm 未満の凹凸を削りだすところまで進化した今も、プラズマ

による表面修飾は、1 cm未満の凹凸に追従して処理を施すことにも難がある。そこで我々は、マイクロ波の金属沿面伝播を利用してmm～サブmmサイズの凹凸形状や内面形状に追従してプラズマを生成し、DLCコーティングを行う技術を開発してきた。しかしながら、自動車の排ガス浄化装置のハニカム構造セラミックスを製造する押出成型などでは幅が100 μm程度のスリット内面へのDLCコーティングが求められている(図1)。我々が有する最先端の微小内面成膜技術でもこれほどの微小形状内面への成膜はできない。そこで本研究では、パルスアークが生み出す超高密度プラズマ流による、100 μm程度の微小形状内面へのDLCコーティングの可能性を検討することとした。

2. 研究の目的

そこで本研究では、パルスアークが生み出す超高密度プラズマ流による、100 μm程度の微小形状内面へのDLCコーティングの可能性を検討することとした。具体的な成膜手法としては我々が新しいDLCコーティング法として提案した、PTFEのパルスプラズマアブレーション(図2)を用いることとした。はじめに、PTFEのパルスプラズマアブレーションによるDLC膜の硬質化を達成し、その後、硬質化のために最適化された成膜条件で、微小幅スリットへのDLC成膜を行うこととした。

3. 研究の方法

図2にパルスプラズマアブレーションによる成膜装置の回路図及び成膜原理図を示す。真空チャンバー中に炭素原料となる樹脂を挟んだ二枚の電極を置き、片側を電氣的に接地する。両電極にはキャパシタが接続され、並列にキャパシタ充電用DC電源が接続される。10⁻⁵ Pa程度まで排気すると、充電電圧によって極板間の放電は起きえず、キャパシタが充電されるのみである。そこで、別途高電圧電源からの電流供給によってイグナイタからスパーク放電を起こすと、極板間が短絡されキャパシタの電荷が一気に放出される。この際の瞬間大電流が極板間に沿面アーク放電を生じる。樹脂原料がこのアーク放電からの熱流入によって昇華するため、昇華成分を親ガスとするプラズマが極板間に生成される。このような方法によって生成されるプラズマは以下の特徴を持つ、

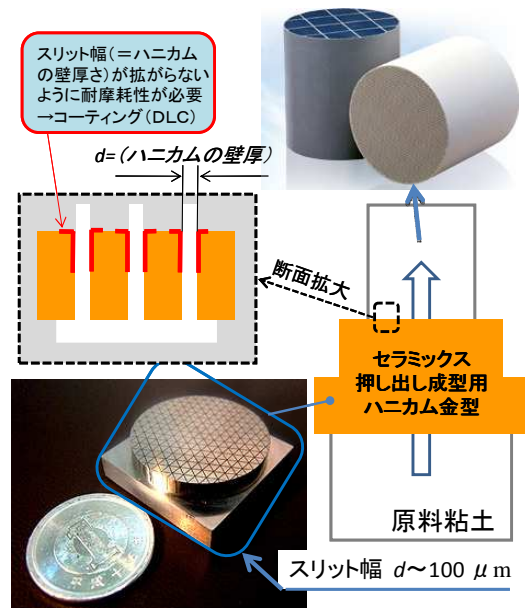


図1 排ガス浄化用セラミックスハニカム構造体とその押し出し成型金型内面への耐摩耗性皮膜ニーズ。

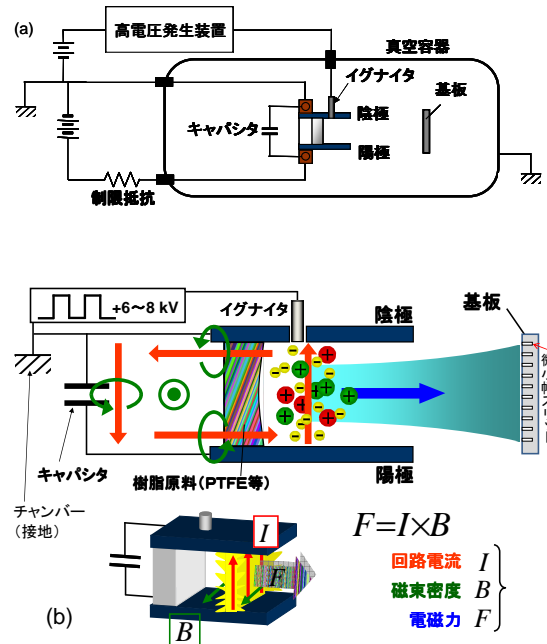


図2 (a) PPAの電気回路図と真空容器内の装置構成. (b) PPAによるプラズマの電磁加速とDLC成膜の模式図。

- アーク放電により、容易に $n_e \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ を超える電子密度のプラズマが生成される。
- 回路に誘起される瞬間大電流によりアーク放電の電流に直交する磁場が生じ、磁場とアーク電流との外積方向にプラズマが加速される(自己電磁加速効果)

生成されたプラズマは、上記の自己電磁加速を受けて基板に入射し、成膜反応によって基板上にDLC膜を形成する。本研究では図6(b)のように上記プラズマ加速方向に、平面基板や微小幅スリットを加工した基板を設置して成膜を行う。

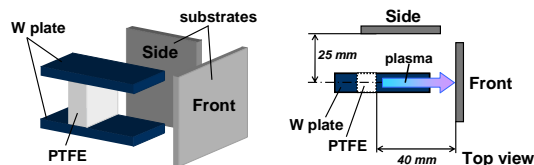


図3 基板配置図.

4. 研究成果

(1) パルスプラズマアブレーション成膜によって得られるDLC膜の硬質化

プラズマが電磁加速される方向(Front)と加速方向に垂直な方向(Side)に基板を設置して成膜を行った(図3). Front基板はPTFE面から40 mm, Side基板は中心から25mm離して設置された. ベースプレッシャーが 1.0×10^{-5} Torr程度のチャンパー内で, PTFEをアブレーション源とし, タングステン電極間距離10 mm, 周波数8 Hz, 1回の放電のエネルギー1.5 J(コンデンサのキャパシタンス $3 \mu\text{F}$, 充電電圧1 kV)のアーク放電条件で, 40 mm離れたSUS基板に対して, 66000回の放電を行ってDLCを成膜した. その結果, 水分を点火しない場合のFront基板の硬度が5.7 GPaであったのに対し, 水分を分圧で 5.0×10^{-4} だけ添加した場合のFront基板の硬度は10.4 GPaであった. 一方, Side基板においては, 水導入による膜硬度の増加は見られなかった.

放電周波数以外と水分圧以外を先の実験と同一条件とし, 水分圧の異なる4条件(0.2×10^{-4} Torr以下, 1.0×10^{-4} Torr, $5.4 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ Torr, 10.0×10^{-4} Torr)で成膜を行った. パルス周波数は16Hzとした. 得られた膜について硬さ試験及びX線光電子分光分析を行った. 水分圧に対する膜硬度及びフッ素含有量の関係を図5に示す. 膜中のフッ素含有量は, 水分圧の増加に伴って減少することがわかった. 膜の硬度は, 水分圧が $5.4 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ Torrに達するまでは分圧の増加に伴って増加し, 5.8 GPaに達した. ただし, 更に高い水分圧 10.0×10^{-4} Torrでは, 膜の硬度が減少して2.8 GPaとなった.

一般にF-DLCの硬度はフッ素含有量の減少に伴い増加する. しかし, 水分圧 10.0×10^{-4} Torrで得られた膜はフッ素含有量が最小にもかかわらず, 水分圧 $5.4 \pm 0.4 \times 10^{-4}$ Torrで得られた膜よりも低硬度であった[図3]. 水分圧 10.0×10^{-4} Torrでは, 粒子同士が衝突する平均自由行程PTFE-基板間距離に近い61.8 mm程度と算出される. よって, 電磁加速した高エネルギー粒子が基板到達までに

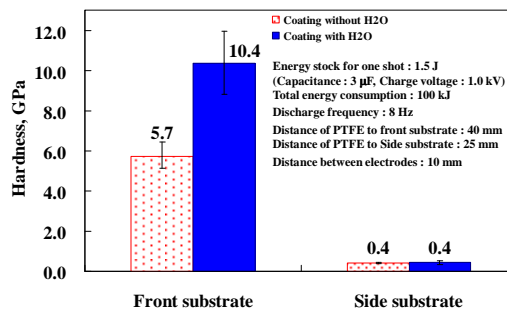


図4 水の導入分圧が膜硬度に及ぼす影響.

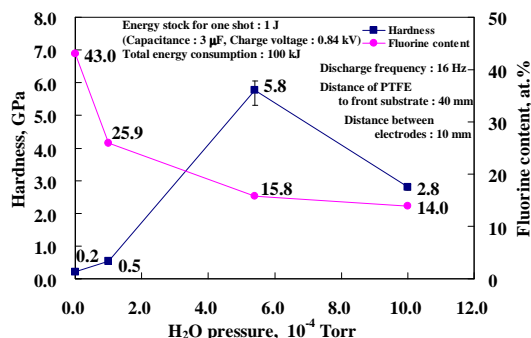


図5 水分圧が膜硬度及び膜中のフッ素含有量に及ぼす影響.

水分子との衝突により低エネルギー化し, 高エネルギー粒子によって生成されるDLC構造が減少した結果, 膜が軟化したと考えられる. このことから, 水によるF-DLCの硬質化作用は, 平均自由行程を考慮して電磁加速効果を妨げない範囲の高い水分圧条件で最も効果的となると考えられた.

(2) 微小幅スリットに対するパルスプラズマアブレーション成膜

微小幅スリットに対して図4で10 GPaの膜硬度を得た成膜条件で成膜を行い, 内面への成膜性を検討した. 幅10 mm, 長さ30 mm, 厚さ1 mmのステンレス鋼製基板(SUS304)2枚を, 幅1.0 mm, 0.5 mm, 0.2 mmだけ隔てて重ね, 微小幅スリットとした. 従来法との比較のために, 表面波励起プラズマを用いた

プラズマ CVD 装置により、0.5 mm 幅の微小幅スリットへの成膜を行った。このとき、スリット基板先端が石英アンテナ表面から 40mm の位置にくるように基板を設置し、基板には -200 V の電圧を印加して成膜を行った。

その結果、0.5 mm 幅のスリットに対してプラズマ CVD 装置による DLC 成膜を行った場合、DLC 膜に典型的な G バンドと D バンドからなるラマンスペクトルは内面からは得られなかった (図 7 (a))。過去の我々の計測によると、この位置での電子密度は $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度のため、内面において基板-シース-プラズマ-シース-基板という構造を維持できず^[3]、図 8 (a) のように内面へのイオン入射がなく硬質膜が形成出来なかったものと思われた。一方、パルスプラズマアブレーションの場合、成膜幅 1.0 mm のスリット内面には入り口から 7 mm 程度の内面にまで DLC が成膜された。0.5, 0.2 mm 幅のスリット内面においては、1 mm 程度の奥行きにまでしか成膜されなかった。パルスプラズマアブレーションの場合、高密度によって、プラズマがスリット内面にまで進入できたため、図 8 (b) のように内面にイオンが入射し、硬質膜が形成出来たものと思われた。ただし被膜部分のアスペクト比 (奥行き/幅) は実用的な観点からみて、非常に小さかった。(スリット幅 1 mm の場合、アスペクト比が 7 であるが、我々が開発したマイクロ波を使う別の方法により、この程度のアスペクト比に対してより均一に成膜可能である^[9]。)

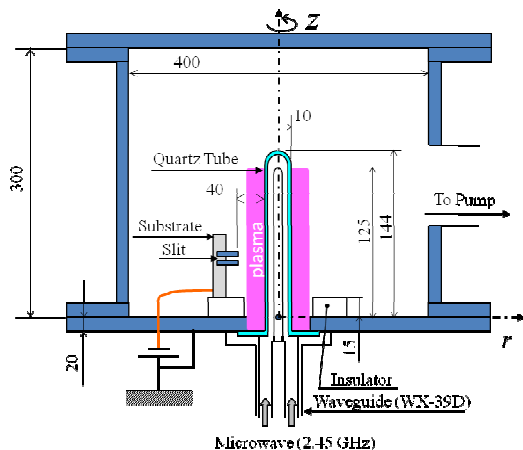


図 6 表面波励起プラズマを用いた CVD 型 DLC 成膜装置。

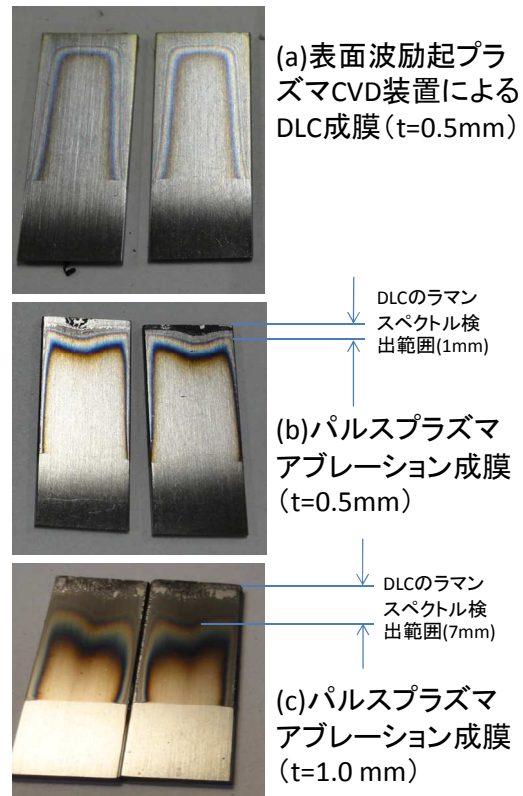


図 7 パルスプラズマアブレーションによるスリット内面への DLC 成膜結果 (写真)。

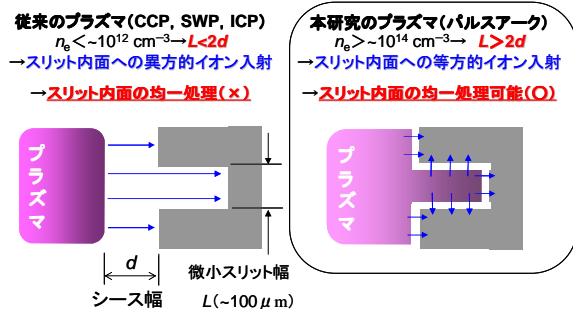


図 8 パルスアークによる超高密度プラズマを用いる狙い (従来法との比較)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① **【査読有】** J. H. Kim, N. Umehara, H. Kousaka, M. Shimada, and M. Hasegawa: Surface Chemical Modification of Ciir Rubber by High Density Plasma Treatment, International Journal of Modern Physics B, 24 (2010) p. 2682-2687.

- ② 【査読有】 J. H. Kim, I. Nitta, N. Umehara, H. Kousaka, M. Shimada, and M. Hasegawa: Plasma Treatment of Ciir Rubber with Improvement of Adhesion and Real Contact Area, International Journal of Modern Physics B, 24 (2010) p. 2688-2693.
- ③ 【査読無 (解説)】 上坂 裕之: プラズマによる立体形状表面加工の最新動向とトライボロジー, トライボロジスト, 55 (2010) p. 790-796.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 【査読有】 T. Okamoto, H. Kousaka, and N. Umehara: High-speed DLC coating employing high-density near plasma sustained by microwave propagation along plasma-sheath interface, The 4th international conference on PLASMA-NanoTechnology & Science, 2011 年 3 月 11 日, 高山市民文化会館.
- ② 【査読有】 KAZUNORI MORI, HIROYUKI KOUSAKA, and NORITSUGU UMEHARA: Improvement of axial uniformity of DLC film coated to inner surface of narrow metal tube with MVP method, 3rd Int. Symp. Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (IS-PLASMA2011), 2011 年 3 月 8 日, 名古屋工業大学.
- ③ 【査読有】 Hiroyuki Kousaka, Kazunori Mori, Noritsugu Umehara: Internal DLC Coating of Narrow Metal Tubes with High-Density Near Plasma Sustained by Microwave Propagation along Plasma-Sheath Interfaces, 63rd Gaseous Electronics conference/ 28th Symposium on plasma Processing/ 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010 年 10 月 5 日, Maison De LA Chimie (Paris, France).
- ④ 【査読無】 森一憲, 上坂裕之, 梅原徳次: MVP 法により細穴内面に成膜された DLC 膜の軸方向の均一化, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 16 日, 長崎大学.
- ⑤ 【査読無】 H. Kousaka (invited): High-density plasma generation

using microwave propagation along plasma-sheath interface and its application to DLC coating, 1st International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something (Plasas-1), 2010 年 5 月 15 日, Xinming Lake Holiday Resort (Beijing, China).

- ⑥ 【査読有】 H. Kousaka, K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, T. Shindo: Internal Plasma Processing of Narrow Halls and Tubes with Microwave Propagation Along Plasma-Sheath Interfaces, 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), 2010 年 4 月 26 日, Town & Country Hotel (SanDiego, USA).
- ⑦ 【査読有】 H. Kousaka, K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, T. Shindo: Internal Plasma Processing of Narrow Halls and Tubes with Microwave Propagation Along Plasma-Sheath Interfaces, 53rd Technical conference of SVC (Society of Vacuum Coaters), 2010 年 4 月 19 日, Orland World Center (Orland, USA).
- ⑧ 【査読有】 Shingo KAWARA, Hiroyuki KOIZUMI, Hiroyuki KOUSAKA, et. al.: Hardness increase of amorphous carbon film coated by pulsed-plasma ablation of PTFE, The 3rd Int. Conf. Plasma-NanoTechnology & Science (IC-PLANTS), 2010 年 3 月 11 日, 名城大学.
- ⑨ 【査読有】 Shingo KAWARA, Hiroyuki KOIZUMI, Hiroyuki KOUSAKA, et. al.: Control of fluorine content for hardness increase of amorphous carbon film coated by pulsed-plasma ablation, 2nd Int. Symp. Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPLASMA2010), 2010 年 3 月 8 日, 名城大学.
- ⑩ 【査読有】 Shingo KAWARA, Hiroyuki KOUSAKA, et. al.: Influence of fluorine content on hardness of amorphous carbon film coated by pulsed-plasma ablation, The 3rd Int.

Conf. Manufacturing, Machine Design,
and Tribology (ICMDT), 2009年6月
25日, Ramada Plaza Jeju Hotel (濟
州島, 韓国).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: フッ素含有炭素材料の製造方法

発明者: 上坂 裕之, 河原 真吾, 小泉 宏
之, 山田 和彦

権利者: 名古屋大学, 独立行政法人宇宙航
空研究開発機構

種類: 特許出願

番号: 特願 2010-024509

出願年月日: 平成 22 年 2 月 5 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上坂 裕之 (Kousaka Hiryouki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90362318

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし