

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420095

研究課題名(和文) DLC膜の表面自由エネルギー制御

研究課題名(英文) Active Control on Surface Free Energy of DLC Films

研究代表者

渡部 修一 (WATANABE, Shuichi)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：60220886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：DLC膜をより機能化したトライボコーティングとして、さらには生体適合膜として利用できるようにするため、DLC膜の表面自由エネルギーを制御する技術開発を行うことを目的とした。具体的には、膜の表面エネルギーを制御する方法として、膜を形成後に膜の極表面層を酸素およびフッ化炭素ガスを使用するガスプラズマ処理を施すことによって実施した。結果から、酸素プラズマ処理したDLC膜表面には、ある水酸基とカルボニルなどからなる親水性表面を示すことを明らかにした。以上の知見から、DLCを生物医学的応用を目指した表面を持つ膜とするためには、酸素プラズマ処理が有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：DLC films can be used in numerous industrial applications, including biomedical modified-surfaces with biocompatible and wetting properties. It is important to understand the surface properties of DLC thin films for these applications. In this study, O₂ and CF₄ plasma treatment on DLC film surfaces is studied. The results indicate that the oxygen plasma-treated DLC films exhibit a hydrophilic surface due to the introduction of some hydroxyl and carbonyl groups. Surface roughness increased with the addition of CF₄ to the O₂ plasma, whereas oxygen- and fluorinated-based functional groups were generated on the surface of the DLC films. The surface energy also decreased with increasing CF₄ fraction, causing the surface of the films to be hydrophobic. It is concluded that oxygen plasma treatment can be used to make hydrophilic DLC, making it a favorable wetting surface for biomedical applications.

研究分野：表面工学 材料工学

キーワード：DLC膜 表面自由エネルギー プラズマ処理 表面改質 生体適合性 摩擦係数

1. 研究開始当初の背景

次世代を担う材料開発において、産業の発展を維持していくためには新しい材料プロセス技術の開発によって高度な機能を備えた新材料を開発することは重要である。そのような中で、ダイヤモンドに代表される炭素系共有結合材料は優れた機械的・電気的特性を有することから、応用を指向した際に可能性を秘めた新材料として注目されている。そして、これら炭素系機能材料を応用展開する際に膜としてコーティングできる技術は広い展開が可能となることから最も注目を集めることとなる。DLC (Diamond-Like Carbon)膜はこのような炭素系機能材料に含まれ、特にトライボコーティングの分野で優れた固体潤滑材料として認知され、近年活発な応用展開が進められている。しかし、DLC 膜は使用環境によっては膜寿命の観点から十分と言えないのが現状であり、合成プロセスを改善あるいは新規に開発したり、あるいは他元素を添加・複合化することによって特性改善を行うなどの研究が行われている。

新しいプロセスの開発に関しては、膜付着力の課題を克服できる手法としてプラズマイオン注入(PBII: Plasma Based Ion Implantation)法が提案されている。この手法は部材そのものがプラズマ発生のアンテナとなるため三次元形状部材への DLC 膜の形成が可能になること、さらに併用されるイオン注入効果により、膜の付着力の向上が期待できるという特徴がある。我々は、平成 19 年度から基盤研究 C として補助金を受けた研究などにおいて、これまでに PBII 法を用い、高圧パルスバイアスを印加することにより、DLC 膜の付着力が改善できることを報告している。この特性は、膜形成時における高エネルギーイオンの効果により、膜の緻密化することに加え、膜-基板界面の改質効果によるものであった。さらには、平成 22 年度から同じく科研費基盤研究 C の補助を受けて、nm オーダの積層周期をもつ超格子構造、あるいは nm オーダの微粒結晶が分散したナノコンポジット膜など構造をナノレベルで任意に制御する機能性ナノコンポジット DLC 膜の開発を行った。積層膜に関しては、従来から用いられてきた固体潤滑膜の代表である二硫化モリブデンと DLC 膜を交互に積層した膜を開発した。交互にそれぞれの層の厚さを 2-3nm 周期にて積層した構造の膜である。このような構造をとることによって、DLC 膜単層の膜に比べ、同一膜厚における摩擦寿命が 10 倍以上に改善されることがわかった。さらには、水素元素によって化学的に安定化した sp^3 結合を主体とした硬質炭素ネットワークに、酸素元素によって熱的に安定となるクォーツライクなケイ素からなるクラスタをコンポジット化した機能膜(C-Si-O 膜)に関する研究では、いずれの条件で形成した膜ともコンポジット化していない膜原料に C_2H_2 のみで形成した膜に比べ、重量が減少し始める温

度に違いが認められ、耐熱性が改善されたことが明らかである。以上のように、DLC 膜に適当な改質方策を講じることによって、膜の適用範囲を大幅に向上させ得る可能性が示された。

2. 研究の目的

DLC 膜は優れた固体潤滑膜として認知され、近年活発な応用展開が進められているものの、使用環境によっては膜寿命の観点からは十分とは言えないのが現状であり、他元素を添加・複合化することによって特性改善を図る研究がおこなわれている。これまでに、当該申請者は摩擦耐久性を改善する成膜法の開発や DLC 膜の欠点である耐熱性の改善に関する研究を実施してきた。本申請研究はこれらの成果を実用的により発展させることを目的として、膜の最表面に注目し、膜の表面自由エネルギーを任意に制御できる膜形成技術の開発を計画した。DLC 膜の表面自由エネルギーを制御することが可能になれば、摩擦特性をアクティブにコントロールできるトライボコーティングとして活用できることに加え、生体インプラント材の表面被覆としての活用などの他分野への利用も期待され、今後の材料開発に新しい知見を与える可能性がある。

3. 研究の方法

DLC 膜をより機能化したトライボコーティングとして、さらには生体適合膜として利用できる技術の開発を行う。具体的には、DLC 膜の表面特性に着目し、表面自由エネルギーを任意に制御できる技術の開発を実施する。これらの研究遂行のために研究代表者の研究室に導入されている設備である高圧パルスバイアス CVD プロセス(プラズマイオン注入法:PBII)とスパッタリングを複合化した装置を活用する。その装置概略を図 1 に示す。膜の表面自由エネルギーを制御する方法として、膜の極表面層を O_2 および CF_4 ガスを用いるプラズマ処理法を採用している。すなわち、膜形成後に、それを外気に晒すことなく、形成装置と同一なチャンバー内にて、膜の極表面層を各種のガスプラズマによって改質処理する。より具体的には、 O_2 ガスを使用して、DLC 膜表層に酸素を強制的に化学結合させることによって親水性表面(高表面自由エネルギー表面)を形成する検討を行う。次に CF_4 ガスを使用して、DLC 膜表層に C-F 基を主とした低表面自由エネルギー層を形成する検討を行う。両検討の際には、膜中に含有する元素(Si や金属系元素)との反応の状態も検討する。さらには Ar ガスを用いたプラズマ処理も併用して実施する。この処理では、膜表層におけるダングリングボンドの割合を強制的に増やすことになり、表面粗化の効果に加え、O や F 原子との化学結合力強化の効果も期待される。これらの処理には高電圧パルスバイアスが印加可能なプラズマ

CVD 装置(PBII)を使用(既に本学設置)して実施する。ここではガス圧力、プラズマ発生用印加 RF 電力、基板温度などの条件を詳細に検討する。

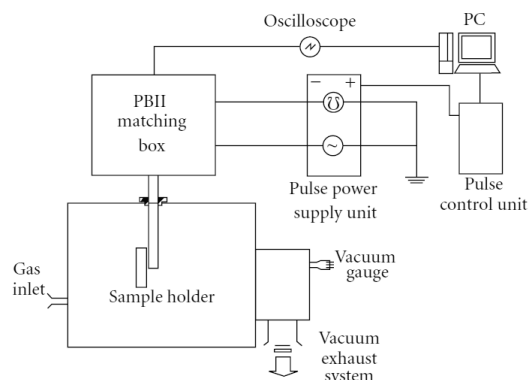


図1 高圧パルスバイアス CVD プロセス(プラズマイオン注入法:PBII)とスパッタリングを複合化した装置の概略図

4. 研究成果

図2には O_2 プラズマ処理の際にプラズマ発生の高周波(RF)出力を変えた時の処理後のDLC膜の膜厚変化を調べた結果を示す。図から明らかなように、いずれの出力条件であっても膜厚が製膜したままの膜より減少していることが分かる。すなわち、膜表面がわずかであるがスパッタされていることが明らかである。しかし、処理時間が長くなるとその減少の程度が飽和してくる。

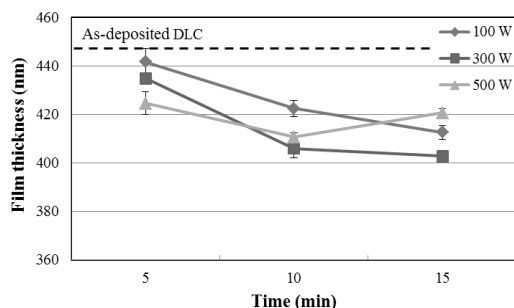


図2 O_2 プラズマ処理条件が膜厚変化に及ぼす影響

図3には O_2 - CF_4 ガスの流量比を変えてプラズマ処理したDLC膜の赤外吸収スペクトルを示す。尚、スペクトルはATR-FTIR法にて測定している。 O_2 のみで処理した膜(CF_4 0%)には波数 3250cm^{-1} 周囲にブロードなピークがあるが、これはC-H伸縮に起因するピークである。これにより膜表面は親水性を示す。また、 CF_4 ガスが加わると波数 1720cm^{-1} 付近に $C=CF_2$ に起因するピークが認められるようになる。このピークは $C=C$ 伸縮モードに一部Fが置換したものであることが知られている。以上のようにプラズマ処理をすることに

よって新たな特徴的な官能基が膜の極表面に形成され、これによって製膜したままの膜に比べ親水性を示すようになることを明らかにした。

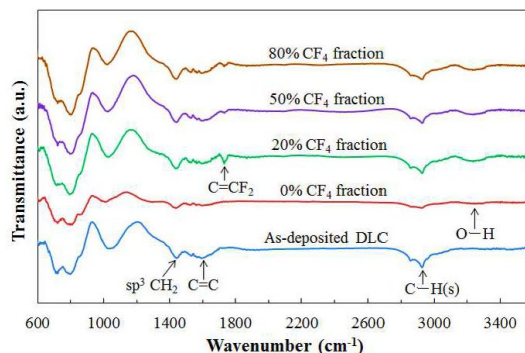


図3 O_2 - CF_4 プラズマ処理したDLC膜の赤外吸収スペクトル

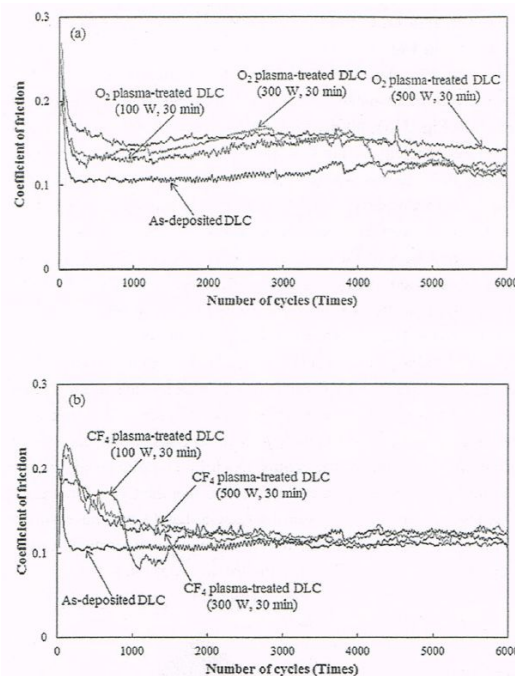


図4 プラズマ処理による膜の摩擦係数に及ぼす影響 (a) O_2 プラズマ処理 (b) CF_4 プラズマ処理)

図4に O_2 および CF_4 ガスプラズマによる処理後の摩擦特性を調べた結果を示す。同図a)には O_2 プラズマ処理の影響を、同b)には CF_4 プラズマ処理の影響を示している。a)よりいずれの処理条件であっても O_2 プラズマ処理を施すと、製膜したままの膜に比べ摩擦係数は高い値を示すことが分かる。また、 CF_4 プラズマ処理の場合は、摩擦初期には幾分摩擦係数が高いものの、摩擦回数が1500回を超えるころから、摩擦係数は安定な値を示すようになり、その値は製膜したままの値と同程度であった。このようにプラズマ処理により摩擦特性も影響を受けることが明らかとな

った。

以上の結果をまとめると、酸素プラズマ処理した DLC 膜表面には、ある水酸基とカルボニルなどからなる親水性表面を示すことを明らかにした。O₂ プラズマへの CF₄ を添加することによって、膜表面の荒さは増加するが、フッ素由来の機能的な官能基が DLC 膜の表面に形成され、膜の表面エネルギーは減少した。以上の知見から、DLC を生物医学的応用を目指した表面を持つ膜とするためには、酸素プラズマ処理が有効であることを明らかにした。さらには特徴的な摩擦特性を明らかにした。

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)

C. Jongwannasiri, S. Watanabe, Improvement of Hydrophilic Stability of Diamond-like Carbon Films by O₂/CF₄ Plasma Post-treatment, *Advanced Materials Research*, Vol. 1125, 38-44, 2015 年 08 月, 査読有 DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.38

Chavin JONGWANNASIRI and Shuichi WATANABE, Effect of Plasma Treatment on Friction Coefficient of Diamond-like Carbon Films, *表面技術*, Vol. 65 (No. 12), 621-624, 2014 年 12 月, 査読有, DOI: https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/65/12/65_621/_article/-char/ja/

C. Jongwannasiri, S. Watanabe, Effects of RF Power and Treatment Time on Wettability of Oxygen Plasma-Treated Diamond-like Carbon Thin Films, *J. of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 5 (No. 1), 13-16, 2014 年 11 月, 査読有, DOI: 10.7763/IJCEA.2014.V5.342

[学会発表](計6件)

Chavin JONGWANNASIRI and Shuichi WATANABE, Tribological Behavior of O₂ and CF₄ Plasma Post-treated Diamond-Like Carbon Films in Dry Air and High Humidity Environments, 19th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, 2015 年 11 月 20 日、タイ(チェンマイ)

チャウイン ジョングワナシリ、渡部修一, Friction Characteristics of O₂ and CF₄ Plasma Post-Treated DLC Films, 表面技術協会第 132 回講演大会, 2015 年 09 月 9 日、信州

大学(長野県、長野市)

Chavin JONGWANNASIRI and Shuichi WATANABE, Surface Characteristics of Plasma Post-treated DLC Films using O₂/CF₄ Gas Mixture, 表面技術協会第 131 回講演大会, 2015 年 03 月 4 日、関東学院大学(神奈川県、横浜市)

Chavin JONGWANNASIRI, Anak KHANTACHAWANA and Shuichi WATANABE, Biocompatible Properties of Plasma Treatment of Diamond-like Carbon Thin Films, 表面技術協会第 130 回講演大会, 2014 年 09 月 22 日、京都大学(京都府、京都市)

Chavin JONGWANNASIRI, Anak KHANTACHAWANA and Shuichi WATANABE, Wetting and Biocompatible Properties of Oxygen Plasma Treatment on Diamond-like Carbon Thin Films, 41th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2014 年 4 月 28 日、米国(サンディエゴ)

チャウイン ジョングワナシリ、アナック カンタチャワ、渡部修一, Effects on Surface Energy of DLC Films by means of Oxygen Plasma Treatment, 表面技術協会第 129 回講演大会, 2014 年 03 月 13 日、東京理科大学(千葉県、野田市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡部 修一(WATANABE, Shuichi)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号: 60220886