

大気圧プラズマ CVD 法で作製した非晶質炭素膜の XPS 分析

機械・材料技術部 材料物性チーム 渡 邊 敏 行
 畔 柳 智栄子
 解析評価チーム 曾 我 雅 康
 慶應義塾大学大学院 理工学研究科 鈴 木 哲 也

ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜の炭素 1s 結合状態を X 線光電子分光法で測定した結果、この方法で作製した非晶質炭素膜には窒素が含まれており、炭素-窒素結合が膜密着性の向上に寄与している可能性が示された。

キーワード：非晶質炭素，薄膜，大気圧プラズマ，化学的気相蒸着（CVD），X 線光電子分光（XPS）

1 はじめに

当センターでは、ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置による大面積樹脂シートへの成膜技術について研究をしている。

この装置で作製した非晶質炭素膜（以下、APR-a-C 膜）は、平板搬送式の小型大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜（以下、APK-a-C 膜）よりも優れた密着性を示すため、産業展開が期待されている¹⁾。

しかしながら、樹脂シートに被覆した非晶質炭素膜については、膜が軽元素から構成されていること、膜厚が 1 μm 程度であること、および実用基材が高分子シートであることなどの理由から分析方法が限定され、その膜構造および炭素の結合状態に関する研究は殆ど見当たらない。

そこで本研究では、X 線光電子分光（XPS）法により、これらの非晶質炭素膜の炭素（以下、C）1s 結合状態を測定し、産業応用上、重要視される膜密着性との関係を調べることにした。

2 実験方法

APR-a-C 膜は、図 1 のロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置を使い、前報²⁾と同じ放電条件で、厚さ 50 μm のポリエチレンナフタレート上に被覆した。APK-a-C 膜は慶應義塾大学の平板搬送式小型大気圧プラズマ CVD 装置で作製した。

膜密着性は、エルコメーター社アドヒージョンテスター 106 型を使い、ブルオフ法で密着強度を測定した。密着強度 Ad は、円筒治具の面積 S および臨界剥離荷重 Lc から式 (1) を使って計算した³⁾。

$$Ad = \frac{Lc}{S} \quad (1)$$

C 1s 結合状態は、図 2 のアルバック・ファイ製 Versa Probe II 型微小部 X 線光電子分光分析装置を使用し、X 線源を Al Kα、光電子取り出し角を 45°、およびプローブ径を φ 0.1 mm として測定した。C 1s スペクトルの比較試料として、超高压・高温下で炭素粉末から合成されたダイヤモンド結晶、高分子原料から合成したグラファイト結晶、および PVD 法で作製した水素フリー・ダイヤモンドライクカーボン膜（以下、ta-DLC 膜）を準備した。

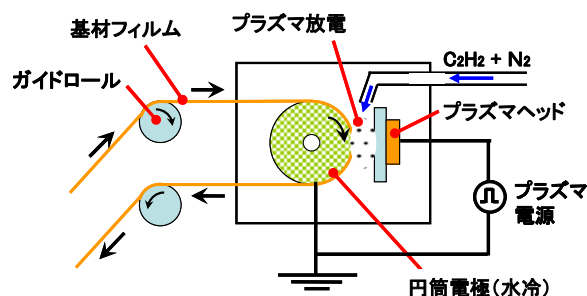


図 1 ロール・ツウ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置



図 2 X 線光電子分光装置

3 実験結果および考察

非晶質炭素膜の XPS 広域スペクトルの結果を図 3 に示す。APK-a-C 膜および APR-a-C 膜には炭素および酸素のほか、窒素が含まれることがわかった。

次に非晶質炭素膜および比較試料の C 1s スペクトルを図 4 に示す。合成ダイヤモンド結晶の C 1s 結合エネルギーは 284.2 eV、グラファイト結晶の値は 284.3 eV であり、ta-DLC 膜は 285.3 eV であり、これらより約 1.0 eV 高かった (図 4 a) - c)。非晶質炭素膜については、APK-a-C 膜の C 1s 結合エネルギーの値は 284.7 eV であり、APR-a-C 膜の値は 284.6 eV で有意な差がなく、合成ダイヤモンド/グラファイトと ta-DLC 膜のほぼ中間の値であった。さらにこれらをピーク分離計算したところ、いずれの膜にも C-C 結合、C-O 結合および COO⁻ 結合に加えて、窒素が炭素と結合していることを示すピークがみられたが、窒素-炭素結合については APK-a-C 膜より APR-a-C 膜のピーク面積が増加していた (図 4 d,e)。

図 5 に APK-a-C 膜および APR-a-C 膜の密着性試験の結果を示す。密着強度はそれぞれ、1.1 N/mm²、1.6 N/mm² であった。試験後の試料状態は、APK-a-C 膜では膜 / 基材界面でその大部分が剥離したが、APR-a-C 膜では、殆どの部分で接着剤 / 円筒治具界面で破壊が生じていた (図 6)。密着強度および剥離状態の結果を合わせると APR-a-C 膜が APK-a-C 膜より密着性に優れると判断できる。

真空プロセスによる DLC コーティングにおいては、窒素添加により膜の内部応力が緩和することが報告されており^{4,5)}、膜中により多くの窒素-炭素結合を含む APR-a-C 膜では、APK-a-C 膜よりも膜応力が緩和され、その結果として密着強度が高くなったと考えられる。

4 まとめ

ロール・トゥ・ロール式大気圧プラズマ CVD 装置で作製した非晶質炭素膜には窒素が含まれ、炭素-窒素結合が密着性向上に寄与している可能性があることがわかった。今後、大気圧プラズマ CVD 法の産業応用を目指し、非晶質炭素膜の特性改善を進めていく。

文献

- 1) 鈴木哲也, 登坂万結, 平子智章ほか; NEW DIAMOND, 29, 35 (2013).
- 2) 渡邊敏行, 畔柳智栄子, 平子智章, 鈴木哲也; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol.18, 21 (2012).

- 3) 渡邊敏行, 平子智章, 鈴木哲也; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol.17, 40 (2011).
- 4) 森河和雄, 三尾淳, 仁平宣弘; 東京都産業技術研究所研究報告, 4 (平成 13 年度).
- 5) 田原充; 日本機械学会年次大会講演資料集, 98 (2008).

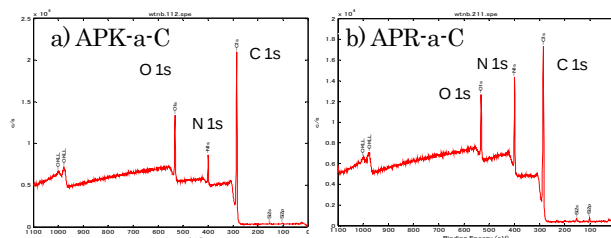


図 3 非晶質炭素膜の XPS 広域スペクトル

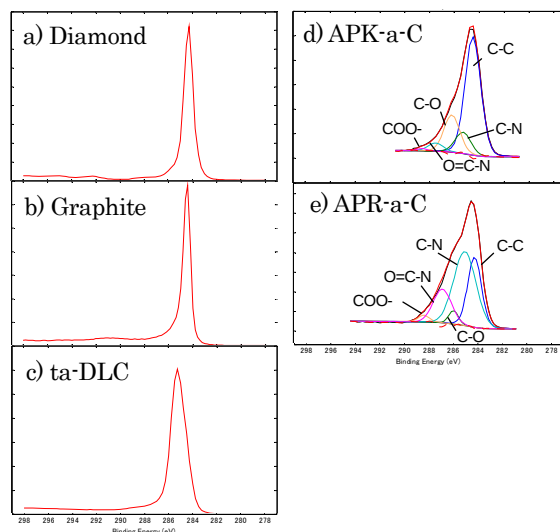


図 4 比較試料および非晶質炭素膜の C 1s スペクトル

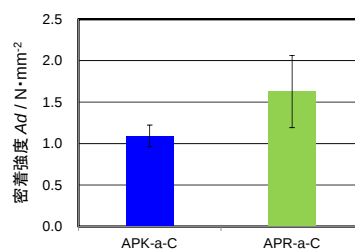


図 5 非晶質炭素膜の密着強度

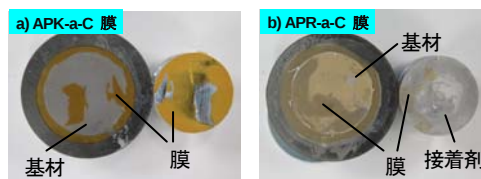


図 6 密着性試験による剥離状態