

PVD膜の表面自由エネルギー解析

國次真輔・西田典秀・後藤雅宏*

Shinsuke KUNITSUGU, Norihide NISHIDA and Masahiro GOTO*

キーワード PVD／表面自由エネルギー／接触角／XPS

KEY WORDS PVD／Surface free energy／Contact angle／XPS

1 はじめに

物理蒸着法 (PVD) や化学蒸着法 (CVD) で作製されるハードコーティングは、工具や機械部品や金型などへ幅広く適用されており、その受託加工市場の規模は非常に高い伸びが予想されている。ハードコーティングの用途が広がるにつれて必要な特性に対する要求も厳しくなり、最適な製膜材料選定が重要となってきた。樹脂の射出成形などの金型へのコーティングにおいて、製品の表面機能や金型との離型性が問題となるが、これらは樹脂とコーティングの界面が関与するぬれが深く関わっていると考えられる。ぬれは液体および固体の表面自由エネルギーと、液体と固体の界面自由エネルギーで決まる。こうしたぬれを理解するためには、固体の表面自由エネルギーを知ることが必要である。そこで我々は、金型の表面改質層として多く用いられている種々のPVD膜について、静滴法による接触角測定を行い、表面自由エネルギーの解析を行った。また、X線光電子分光法 (XPS) による試料最表面の化学結合状態の観察を行った。

2 実験方法

試料として、鏡面仕上げしたステンレス鋼基板にCr-N、Ti-N、Ti-C、Si-Cを各タイオンプレーティング法によって成膜したものを用いた。膜厚は1～3 μmとし、平均粗さRa = 10nm以下の鏡面であった。接触角測定は、協和界面科学(株)製の接触角計を用いて空気中で静滴法により行った。液滴は、純水、ジヨードメタン、α-プロモナフタレンの3種類を用いた。測定前に、試料をアセトン中で超音波洗浄し、乾燥させた。接触角は、それぞれ5回測定した平均値とした。測定した接触角から、表面改質層の表面自由エネ

* (株)化繊ノズル製作所

ルギーの分散成分、双極子成分、水素結合成分を拡張Fowkesの式(1式)²⁾により算出した。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\{(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2}\} \quad (1)$$

ここで、 γ_L は液滴の表面自由エネルギー、 θ は接触角、 γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h はそれぞれ試料表面の分散成分、双極子成分、水素結合成分を、 γ_L^d , γ_L^p , γ_L^h はそれぞれ液体の分散成分、双極子成分、水素結合成分を表している。

表面の化学結合状態を調べるために、JEOL製JPS-90MXを用いてXPS分析を行った。測定は、最表面をワイドスキャンしたのち、検出された元素についてそれぞれナロースキャンを行い、相対感度係数から定量値を算出した。

3 結果と考察

未処理材と各PVD膜に対する純水、ジヨードメタン、α-プロモナフタレンの接触角を表1に示す。また、(1)式より算出した表面自由エネルギーの成分分けの結果を図1に示す。算出さ

表1 接触角測定結果

試料	液滴	接触角(°)
未処理材	α-プロモナフタレン	23.5
	ジヨードメタン	40.2
	純水	61.5
Cr-N 膜	α-プロモナフタレン	29.3
	ジヨードメタン	42.9
	純水	80.8
Ti-N 膜	α-プロモナフタレン	30.9
	ジヨードメタン	42.1
	純水	72.9
Ti-C 膜	α-プロモナフタレン	24.7
	ジヨードメタン	41.6
	純水	77.0
Si-C 膜	α-プロモナフタレン	21.1
	ジヨードメタン	42.4
	純水	42.8

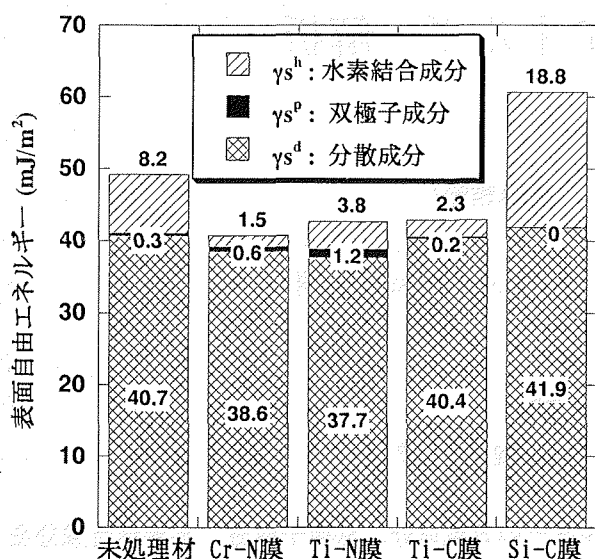


図1 表面自由エネルギーの成分分け

れた全表面自由エネルギーは、いずれの試料も、溶融金属や超高真空の超清浄面で得られた表面自由エネルギーの値 (数百 mJ/m^2 以上)³⁾ よりも非常に小さい値を示した。表面自由エネルギーは試料によって異なり、大きい順に Si-C 膜 > 未処理材 > Ti-N, Ti-C, Cr-N 膜となった。成分分けについてみると、いずれの試料も分散成分が支配的であるが、分散成分の試料による差は小さいことがわかる。極性成分である双極子成分は小さいものの、水素結合成分に大きな差を生じた。

ここで、分散成分とは凝集力に由来する成分であり、双極子成分とは液滴中の電気双極子に作用する成分、水素結合成分は水酸基や水に由来する成分である。また、有機物の吸着は固体表面の分散成分の変化を、ガスなどの吸着は極性 (双極子、水素結合) 成分の変化を引き起こすとも考えられている⁴⁾。したがって、表面自由エネルギーが低くなった主たる理由として有機物の吸着が考えられる。また、試料による水素結合性成分の大きな差は、酸素などのガスの吸着や水酸基など状態の違いが顕著に現れているものと考えられる。

このような試料最表面の化学結合状態について、XPS 観察した結果を表 2 に示す。また、有機物による炭素量と金属元素の比 C/M を算出した。ここで、Ti-C および Si-C 膜については、C1s の波形分離により炭化物による炭素量を差し引いた値とした。また、O1s の酸化物と水酸化物の波形分離から、金属元素に対する酸素量 O/M と水酸基量 OH/M も求めた。この結果、いずれの試料も金属元素に対して多くの炭素が確認され、有機物の存在が明らかとなった。このことは、接触角測定で示された低い表面自由エネルギーが表面の有機物によることを裏付けている。また、PVD 膜の表面でも酸素および水酸基が観察され、酸化物および水酸化物や吸着した水や酸素など水素結合成分の存在を示した。未処理材は PVD 膜と比較し、有機物および酸素と水酸基が多く存在していることがわかった。しかし、水素結合成分の最も大きくなった Si-C 膜で酸素量が最も小さくなったのは、XPS 分析が高真空中での測定であるためだと思われるが詳細はわからない。

4 まとめ

ハードコーティングの表面特性として重要となる表面自由エネルギーの解析を、接触角測定によって行った。その結果、各 PVD 膜の表面自由エネルギーは異なり、40 ~ 60 mJ/m^2 と小さい値を示した。これは、酸化物や水酸化物が存在し、有機物が吸着したことによるものと考えられる。

文献

- 1) 池永 勝、鈴木秀人「硬質皮膜の原理と工業的応用」日刊工業新聞社、p. 3 (2000)
- 2) 協和界面化学株式会社 技術資料 (理論編)、p. 28 (1993)
- 3) 化学便覧 基礎編 II 改訂 2 版、日本化学会編、p. 538 (1975)
- 4) 河合 晃、日本接着学会誌、Vol. 32、No. 2 p. 32-43 (1996)

表 2 XPS による試料最表面の定量分析結果

試料	元素濃度 (at%)								元素比		
	Fe	Cr	Ti	Si	N	O	C (carbide)		C/M	O/M	OH/M
未処理材	8.0	3.7	-	-	-	48	41	-	3.5	2.7	1.4
Cr-N 膜	-	25	-	-	7.2	26	42	-	1.7	0.6	0.5
Ti-N 膜	-	-	21	-	24	19	36	-	1.7	0.7	0.2
Ti-C 膜	-	-	17	-	-	13	70	(18)	3.2	0.4	0.4
Si-C 膜	-	-	-	40	-	13	47	(32)	0.4	0.3	