

フッ素添加ダイヤモンドライクカーボン薄膜に関する研究

黒河内昭夫*¹ 和田健太郎*² 森田寛之*³ 西口 晃**

Study on Fluoro Diamond-Like Carbon (DLC) Thin Films

KUROKOUCHI Akio*¹, WADA Kentaro*², MORITA Hiroyuki*³, NISHIGUCHI Akira**

抄録

ナノテック㈱製イオン化蒸着法にてフッ素含有DLC薄膜が作製可能であることを報告した。原料フルオロベンゼンの中から、ヘキサフルオロベンゼン及びトリフルオロベンゼンを用いて、成膜条件によって膜の物性がどのように変化するかを検討した。その結果、成膜条件によっては膜の剥離などの問題を起こしたが、中間層を見直しすことにより改善できた。また、実製品を見込んだプラスチック及びSUS基板にフッ素添加DLC薄膜作製を試みた結果、良好な成膜が可能となった。

キーワード：DLC, イオン化蒸着法, フッ素, プラスチック基板, ステント, 生体適合性

1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン薄膜（以下「DLC」）はトライボコーティングとして、低摩擦係数・相手材への低攻撃性に優れることから、金型・摺動部材等に適用が多くなっている。このような用途以外にDLCはガスバリア性・抗菌性・生体適合性などの機能も報告されている。また、さらに性能を向上させるために、DLCに炭素・水素以外の元素のドーピング（添加）し、各種の機能向上を果たしている。我々はナノテック㈱製イオン化蒸着装置を用いてDLCに約30wt%のフッ素を添加することに成功した¹⁾。本研究では、成膜条件と膜の物性の因果関係を調査した。また、医療用器具への応用の可能性を探るためプラスチック基板やステンレス線材に成膜を行った結果を報告する。

*¹ 大久保浄水場

*² 化学保安課

*³ 電子情報技術部

** ナノテック株式会社

2 実験方法

2.1 成膜方法

成膜はマルチ PVD コーティング装置（ナノテック㈱製 DASH330）を用いた。

原料は弾性の高いヘキサフルオロベンゼン（以下「F6」）とフッ素が添加されながら通常の DLC に硬度に近いトリフルオロベンゼン（以下「F3」）を用いた。この2種類のフルオロベンゼンを原料としてフッ素添加 DLC（以下「FDLC」）を各種の成膜条件で作製し、下記の方法にて評価した。

2.2 評価方法

表面の構成原子はラザフォード後方散乱法（以下「RBS」）及び XPS（KRATOS 社製 AXIS-ULTRA）で求め、濡れ性の評価は接触角度計（協和界面科学㈱製 FACE 自動接触角計 CA-VP 型）により静的接触角を測定した。硬度測定はナノインデントメーター（CSM 社製 NANO HARDNESS TESTER）を用いて押し込み荷重 6 mN にて行った。摩擦係数はボールオンディスク摩擦摩耗試験機（CSM 社製 TRIBOMETER）を使い、相手材の

ボールに ϕ 6 mm の SUJ2 を用い、回転半径 3 mm、回転速度 10 cm/s、荷重 5N、摺動距離 200m にて実施した。膜厚は触針式膜厚計 (Veeco 社製 DEKTAK6M) を用いた。結晶性評価はラマンスペクトル (日本分光(株)製 Ventuno21) を用いた。

2.4 基板 (被処理材)

RBS・XPS・接触角評価用として Si 基板を用いた。また、摩擦摩耗試験・硬さ試験・ロックウェル圧子押し込み評価用として超硬 (WC-Co) 基板を用いた。さらに製品化への可能性を探るため、比較的熱に弱いプラスチック (PP・PTFE・PET・PVC) に対して成膜を試みた。また、医療用ステントを意識した SUS316L 線材を用いた。

3 結果及び考察

3.1 各成膜条件による成膜

F3 及び F6 を原料として用い、成膜条件としてアノード電流値・バイアス電圧値・ガス導入量を変化させて成膜した。また、中間層の影響も調査した。その結果及び考察について以下に示す。

3.1.1 アノード電流値

イオン化蒸着法のイオン源はフィラメントから発生する熱電子がアノードに引き寄せられ、原料ガスを励起 (イオン・ラジカル化) させる機構である。生成された励起種は、負バイアスの基板に入射し、膜を形成する。アノード電流値制御は励起種生成量を制御する方法で、成膜速度の制御を担うものである。

図1は超硬基板に中間層 SiC を 20 分成膜し、F3 を原料にアノード電流 0.3A と 0.5A の条件でそれぞれ 60 分成膜したサンプルにロックウェル C スケール圧痕試験をおこなった後の外観写真である。

0.5A の場合、成膜直後、特に剥離等は無かったが、圧痕部を起点に剥離を起こした。剥離は中間層と FDLC の界面で発生し、FDLC 膜自体は剥離してもフィルム状に存在していた。それに対し、0.3A は圧痕による剥離を生じなかった。このことから、FDLC 膜は膜同士の結合は非常に柔軟でフ

レキシブルな結合であること。また、膜成長初期に

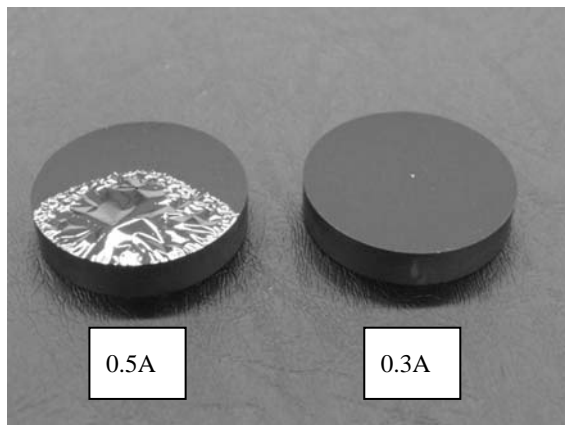


図1 超硬基板に HRC 試験を行った後のサンプル

において、密着性の違いがあると推測した。

そこで、膜成長初期の状態、ロックウェル硬度計の圧子 (HRC) を打ち込み、近傍の剥離状態からそれを証明できると考えた。その結果を図2に示す。

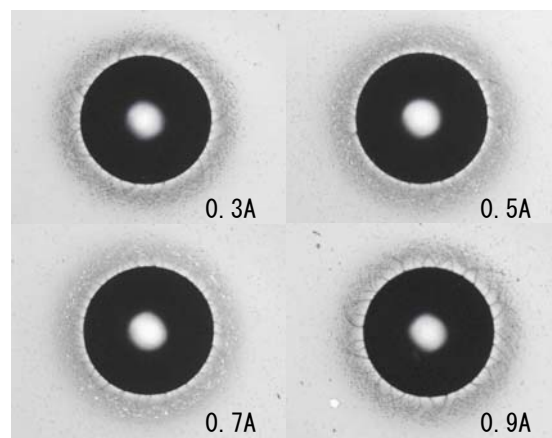


図2 アノード条件による圧痕試験

図2はF3をアノード電流値0.3~0.9Aに変化させ、膜厚が約120nmになるようにしたサンプルである。図2で示すように大きな違いが確認できない。圧痕試験による密着力の判定ではその差が認められなかった。さらに、ラマン分光光度計により膜の結合状態について検討した。

図3は図1のサンプルのラマンスペクトルである。特に大きな違いが確認できない。

以上のことから、剥離した理由はアノード電流値制御の変化によって膜の内部応力に差が生じ、

0.5A 以上に設定するとそれらが基板との付着力を上回り、容易に剥離を起こしたと推察した。

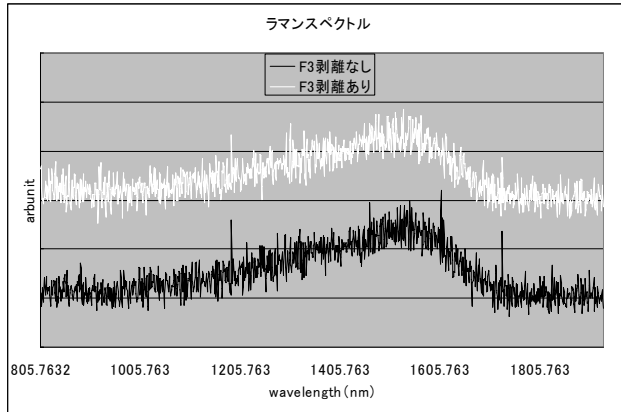


図3 図1のサンプルのラマンスペクトル

3.1.2 バイアス電圧

バイアス電圧は基板に印可することにより、イオンを引き寄せ、基板に入射するイオンの速度、エネルギー等の制御を担うものである。実験では0KV・1KV・2KVとパラメータをもうけたが、0KV・1KVの条件では、DLC膜は基板から容易に剥離した。このことから膜自体はFDLCが合成されているものの、膜と基板の密着力に必要な入射エネルギーが不足したことが剥離の原因と考える。よって本法によってFDLCを製作するときはバイアス電圧を2KV以上に設定するのが好ましいといえる。

3.1.3 ガス導入量

マスフローコントローラーによってガス導入量を約 2.0×10^{-1} ~ 6.0×10^{-1} のPa範囲で3段階に分けた。傾向として、ガス導入量が多いほど、成膜は安定し、良好な成膜を実施できた。これはイオン源においてイオン化に必要なエネルギーが少なくなり、安定したイオン量を確保できると考えられる。ここでいう安定を指し示す値がイオン源のアノード電圧値である。

アノード制御電流値を大きく・ガス導入量を小さくすると、アノード電圧値も大きくなってしまい、成膜が安定せず、膜も自然剥離してしまうケースが多発した。逆にアノード制御電流値を低めに・ガス導入量を多めにすることで、アノード電圧値を抑え、その結果、剥離のない成膜ができ

た。このことから、アノード電圧値が高いとFDLCは高い内部応力が発生しやすいのではと推測した。

3.1.4 中間層

図1のサンプルに中間層としてベンゼンによるDLCを採用することで、密着性向上を図った。図4は左から中間層にそれぞれ、SiC・傾斜化SiC・DLCを採用したものを同条件のトライボテストを実施した後のサンプルである。中間層にDLCのサンプルが優れていることが分かる。



図4 トライボテスト後のサンプル

以上のことからアノード電流値・バイアス電圧値・ガス導入量を制御因子と設定したが、最適な成膜条件はアノード電圧を低めに抑え、各制御因子を決定すると剥離しにくい膜が成膜しやすいといえる。また、中間層を工夫することで、剥離現象を改善できる。XPS・RBSによるフッ素濃度は、成膜条件によらず原料に依存することも判明した。基板の種類によっても最適な中間層はあるが、実用化の進んでいるDLCを中間層として採用することでどの基板にあっても速やかに適用できるといえる。

3.2 樹脂基板への成膜

DLCはガスバリアなどの機能を付加するためにプラスチック類にも成膜されている。食品などのプラスチック容器にガスバリア性を持たせることで、食品添加物である酸化防止剤を低減できるとして期待されている²⁾。さらにFDLCがもつ抗菌性³⁾をガスバリア性に付加することなども考えられる。F6を用いて市販されているPP・PET・P TFE・PVCに成膜を試みた。

イオン化蒸着法で各プラスチックに成膜したところ、熱の原因により、軟化し、変形・曇りなど

が生じた(図5左図参照)。熱源は主にイオン源のフィラメントによるものであり、熱伝導は輻射である。そこで、フィラメントからの熱輻射がプラスチック基板の陰になるよう、アルミナ板を真空チャンバー内に設置し、プラスチック基板の温度上昇を防ぎつつ、イオンはバイアスの効果によって引き込めると考えた。この方法で得られた樹脂が図5右図である。変形・曇りなど無くFDLCをPP・PET・PTFE・PVC全てに成膜することに成功した。

これにより、イオン化蒸着法でもプラスチックに成膜が可能となり、プラスチック表面にガスバリア性と抗菌性などの機能を付与する可能性が見いだされた。



図5 F6を成膜したPET(右図:熱源対策アリ)

3.3 スtentを意識した線材への成膜

FDLCは生体適合性に優れたコーティングであることが知られている⁴⁾。その適用で注目されているのが、stentである。stentとは心筋梗塞など、心臓の冠動脈が狭くなっている狭窄部に挿入し、血管を押し広げる金属製の網状筒である(図6参照)。このstentには再狭窄(stent部に再び狭窄が発生すること)を防止する機能が求められており、FDLCの適用が期待されている。stentは折りたたまれた線材がのびることで、広がる機構であり、その機構によってFDLCが剥離してはならない。

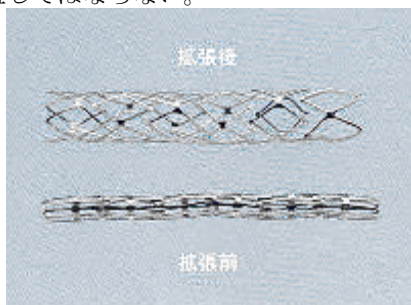


図6 拡張前後のstent⁵⁾

そこで、柔軟な弾性を示しているF6によって作製したFDLCをφ0.5mmの線材SUS316Lに施し、この線材の変形によって、剥離などが生じないかを検証した。

SUS316Lはリン酸:硫酸=7:3の電解液約60℃約10分電解研磨を行った後、線材を伸ばした状態にて成膜を行った。密着性を高めるために中間層SiC膜とFDLCは傾斜化させた。

図7は特に外力を加えていない線材表面、図8は1回屈曲させた後の線材表面、図9は8回屈曲させた線材表面のSEM像である。

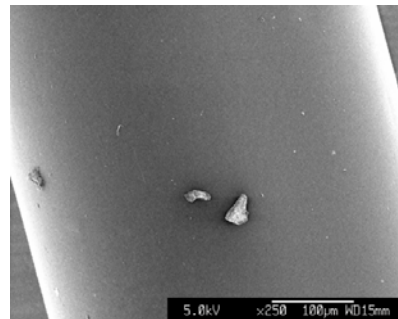


図7 外力を加えない線材の表面

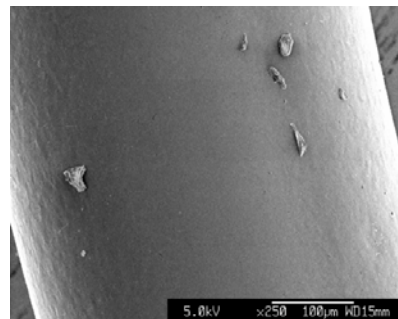


図8 1回曲げた外側の表面

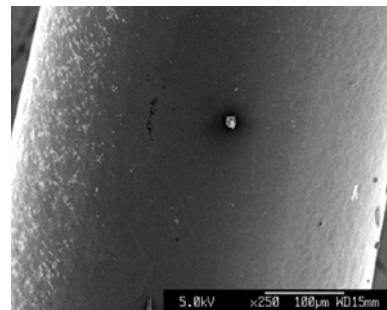


図9 8回線材を屈曲させた線材表面

8回屈曲させた線材表面には剥離のような微小な点が存在しているもののFDLCが致命的な剥離がないのがわかる。さらに、図8は図9と比較

し、ほとんど差が無く、剥離などのダメージが確認できない。また、サンプルは人の手によって曲げ作業を行ったが、目視によっても FDLC のコーティング色などが屈曲によって変化がないことも確認した。

以上のことから、優れた密着性が確認され、医療用ステントなどに対しても十分に適用できる可能性を見いだせた。

3.4 樹脂との離型性について

佐々木ら⁶⁾によると離型性（離型抵抗力）は樹脂の種類、コーティングの種類、射出圧、温度などの様々な要因があり、射出成形実験によって評価をしなければならないと報告している。ただ、簡易金型にて評価を試みた中で、大変興味深い性質をPP樹脂などにおいて示した。PP樹脂は一般的に付着力が弱い。アルミ合金A7075の表面をガラスビーズ研磨した表面にFDLC・DLCをコーティングしたサンプルとノンコートを用意し、PP・PET樹脂をそれらの上のせ、それぞれ加熱炉に投入し、融点付近の温度を5分程度保持し、サンプルと付着させた。

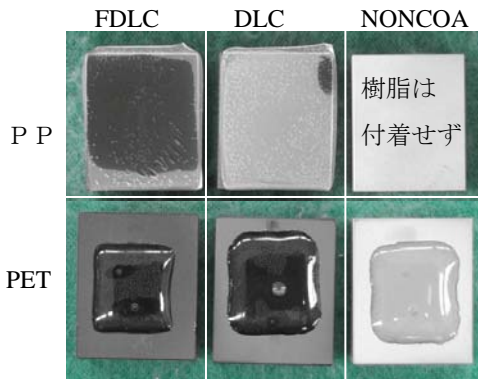


図10 各コーティングとプラスチックの付着状況

冷却後、ノンコート・DLCのサンプルは軽い力でPPが除去できるのに対し、FDLCのサンプルでは図のように密着した。

また、PETではサンプルによる違いは明確にはならなかったが、FDLCは他のサンプルより濡れ広がっていない。

このことから、樹脂との界面は樹脂の種類によって異なることや、FDLCとDLCは性質が異なる

ことが判明した。

4 まとめ

イオン化蒸着法によって、剥離のない FDLC 膜を形成することができ、プラスチックなど熱に弱い基板でもコーティングできることを見いだした。

今後はこの成膜法で作製した FDLC に対し、抗菌性・低血小板付着性・生体接着性などといった医療応用について検討する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員としてご指導頂いた日本工業大学の竹内貞雄教授および離型抵抗測定についてご指導頂いた岩手大学佐々木哲夫客員教授、日本工業大学の村田泰彦助教授、また、RBS についてのご指導をいただいた（独）理化学研究所小林知洋氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 黒河内昭夫、和田健太朗、西口晃：離型性を重視したダイヤモンドライクカーボン薄膜に関する研究，埼玉県産業技術総合センター研究報告,4,(2006)111
- 2) 下野泰輔：DLCハンドブック，(株)エヌ・ティー・エス，(2006)183
- 3) 石原正統：第113回講演大会要旨集，表面技術協会，(2006)266
- 4) 長谷部光泉、鈴木哲也：DLC ハンドブック，(株)エヌ・ティー・エス，(2006)232
- 5) 小倉記念病院/循環器科，<http://www.kokura-heart.com/pub/zensen/index.html>，2006.12
- 6) 佐々木哲夫：射出成形における離型抵抗低減に関する研究，型技術者会議講演論文集，(2000)244