電子サイクロトロン共鳴プラズマによる 黒鉛表面のフッ素化改質

小寺 宏一* 田中 博由* 内田 正雄*
平尾 孝** 岩本 信也***

*松下電器産業株式会社中央研究所

**株式会社松下テクノリサーチ

***株式会社イオン工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 6 (1996), pp. 595-599

Fluorination of Graphite Surface Using Electron Cyclotron Resonance Plasma

Koichi Kotera*, Hiroyoshi Tanaka*, Masao Uchida*,
Takashi Hirao** and Nobuya Iwamoto***

*Central Research Laboratories, Matsushita Electric Ind. Co., Ltd., Kyoto

**Matsushita Technoresearch, Inc., Osaka

***Ion Engineering Research Institute Corp., Osaka

Fluorinated carbon, which has low surface energy and better thermal stability, is applicable to water repellents, lubricants and battery cathodes. In the present paper, we have examined the modification technology of CF₄ electron cyclotron resonance (ECR) plasma treatment with rf-induced negative self bias voltage on graphite substrates in order to modify the surface of graphite to fluorinated structure. Especially with the purpose of preparing the durable fluorinated surface, we have investigated the treatment process factors, and compared the initial property of the modified surface and the property change with the elapse of time. The larger contact angle value of water than that of PTFE certified that the surface of graphite was modified. A further good result has been shown that there occurs only a slight change of the repelling property with the elapse of time. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) result indicated that the higher the rf-induced negative self bias voltage was, the larger the peak area ratios of CF₂ and CF₃ species to C_{1s} spectrum became. It is considered that the fluorinating reaction was accelerated by the ion bombardment due to rf-induced bias voltage, so that CF₂ and CF₃ species were formed in the deeper region from the surface. As mentioned above, it was found that applying the rf-induced negative self bias voltage on graphite substrates was an important factor to give the modified surface durability.

(Received December 28, 1995)

Keywords: fluorination, graphite, surface, fluorinated carbon, electron cyclotron resonance, plasma, tetrafluoromethane, self bias voltage, contact angle

I. 緒 言

フッ化炭素は極めて低い表面自由エネルギーを有し、熱的に安定であるため、撥水性材料や固体の潤滑材料として注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。渡辺ら⁽³⁾⁽⁴⁾はいち早くその特性に着目し、炭素電極の濡れ防止の研究を通じて電極材料への応用に成功した⁽⁵⁾。以前のフッ化炭素の作製方法としては、炭素を高温で分子のフッ素と反応させる方法⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾が採られてきたが、高い反応性のフッ素を大量消費する必要性に基づく経済的な問題や環境問題から、その応用範囲が制限されてきた。

近年、プラズマを用いる方法により、表面にフッ化炭素を形成する検討が盛んに行われている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾。この方法に従えば、フッ化炭素の性質が特に必要とされる最表面層のみをフ

ッ素化改質するもので、効率的でかつ危険ガスの使用の必要がない長所がある。河西ら⁽¹²⁾はガス源としてCF₄を用い、直流グロー放電、rf放電、マイクロ波放電により黒鉛の表面をフッ素化し、テフロンを持つ撥水性以上の良好な性質の改質に成功している。また、MerfeldとPetrich⁽¹³⁾はガス源としてNF₃とSF₆を用い、平行平板型rf放電を用いることにより黒鉛表面のフッ素化が進行することを実証している。しかしながら、これまでの大部分の研究はフッ素化処理による改質面の物性や処理初期特性に関係し、得られた良好な改質された性質の経時的変化を取り扱った研究は余り見当たらない。フッ素化した改質面の特性を長期にわたり持続させることは工業上、重要であり、高い耐久性を付与する因子を明確にすることが必要となる。

本報ではrfバイアス電圧を印加した黒鉛基板に電子サイ

クロトロン共鳴(ECR)放電による高密度の CF_4 プラズマを照射することにより黒鉛表面をフッ素化することを試みた。改質面の性質を明確にするとともに、その経時変化特性を測定し、耐久性の高いフッ素化改質面を得るために必要なプロセス因子およびそのメカニズムについて明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

本研究で用いた ECR プラズマ処理装置を Fig. 1 に示す。装置はプラズマ発生室とプラズマ処理室より構成されている。プラズマ発生室にはそのトップフランジより CF_4 ガスが導入され、2.45 GHz のマイクロ波電力とソレノイドコイルによる共鳴磁場(0.0875 T)との相互作用により CF_4 の ECR プラズマが発生される。プラズマ処理室内の基板ホルダー上に改質試料となる黒鉛基板を設置し、コイルによる発散磁場に基づいてプラズマを基板方向に導いている。基板ホルダーには 13.56 MHz の rf 電力を印加し、基板に負の自己バイアス電圧(rf バイアス電圧)を発生させた。 CF_4 ガスは電子仕様グレードの純度(99.95 mass%)であり、その流量速度はマスフローコントローラで制御した。

本研究の試料としては CIP 成形で作製した 20 mm 角、板厚 2 mm 形状の黒鉛(比重1.75)を用いた。改質処理に先立ち、Ar の ECR プラズマ照射処理(マイクロ波パワー: 200 W, ガス圧力: 5×10^{-2} Pa, rf バイアス電圧: 0 V)により、すべての試料の表面のクリーニングを実施した。

本検討におけるプラズマ処理条件を Table 1 に示す。基板に印加する rf バイアス電圧は 0 V から -120 V の範囲で変化させた。ただし、低温処理の可能性を探索するため、基板加熱は特に行っていない。

黒鉛表面のフッ素化進行の評価としては、水を載せた場合

Fig. 1 ECR plasma treatment system.

Table 1 Treatment condition.

Microwave power	200 W
Operation pressure	5×10^{-2} Pa
RF bias voltage	0 V, -40 V, -80 V, -120 V
Substrate temperature	without heating

Fig. 2 Definition of water contact angle.

の接触角の変化を測定した。接触角とは Fig. 2 に示すように試料基板上に置いた液滴表面と基板面とのなす角度 θ であり、液体の表面張力を γ_L 、固液界面張力を γ_{SL} 、固体の表面張力を γ_S とした場合、次式の関係を有し、撥水性能の指標となる。

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

本検討では、直径約 1.5 mm の水滴を改質面に滴下し、水平に設置した写真撮影機能を持つ実体顕微鏡によって接触角を観察した。黒鉛改質面の組成および化学結合の状態については X 線光電子分光法(XPS)を用いて分析した。

III. 実験結果

rf バイアス電圧を印加した黒鉛基板に CF_4 の ECR プラズマを照射することにより、基板表面のフッ素化改質を行い、表面自由エネルギーの低いフッ化炭素の生成を試みた。

ECR プラズマ処理を行った黒鉛改質面の水に対する接触角を処理時間の関数として求めた結果を Fig. 3 に示す。rf バイアス電圧の印加を -80 V とした結果であり、処理前に 70° であった接触角は処理時間とともに上昇し、飽和している。接触角の飽和値は 125° であり、テフロンの水に対する接触角(108°)⁽¹⁶⁾ よりも高い値を示している。

Fig. 4 は処理前の黒鉛表面と 15 min 間プラズマ処理した改質面を XPS を用いて分析した結果を示している。処理前の黒鉛表面に見られている C_{1s} スペクトルのピークは C-C に基づくものである。これに対し、改質面には C-C ピークのほかに、処理していない面では認められなかった CF , CF_2 , CF_3 のピークが明確に観察され、C と F との結合が改質面に形成されていることを示している。

Fig. 5 は rf バイアス電圧を変化させて処理を行った改質面の接触角を求めた結果である。処理時間はいずれも接触角

Fig. 3 Water contact angle as a function of plasma discharge time.

Fig. 4 Comparison of XPS C_{1s} spectra from untreated surface and modified surface.

Fig. 5 Water contact angle as a function of rf bias voltage.

値が変化せず一定となる 15 min 間になっている。処理前の接触角 70° は処理を与えることによっていずれも上昇を示している。しかし、rf バイアス電圧の増加に伴い、接触角は大

きくなっているものの、バイアス値の変化による差異は余り認められない。

次いで、rf バイアス電圧を変化させて処理した改質面の組成を XPS を用いて分析した。Fig. 6 はその結果を示したものであり、炭素に対するフッ素の原子数比 F/C を rf バイアス電圧に対して求めている。 F/C はバイアスが 0 V の時に高いが、バイアス値を高くするにしたがって極小を示すようになり、その後、上昇した。rf バイアス電圧に基づくイオンの衝撃効果が改質面のフッ素化の生成過程に影響を及ぼし、改質面のフッ素含有量を変化させていることが予測される。

次に、rf バイアス電圧をパラメータとして処理した黒鉛改質面の接触角が経時的にどのように変化するかを調べた。Fig. 7 はその結果を示しており、温度 25°C 、湿度 45% の環境下で試験を行っている。rf バイアス電圧が 0 V、 -40 V では接触角が低下することが確認されたが、 -80 V よりも大きい値にすると、接触角の経時変化はほとんど観察されなくなっている。このことから、rf バイアス電圧が耐久性の高いフッ素化改質面の形成に大きな役割を担っていることが明確になった。

Fig. 6 Fluorine to carbon ratio in modified graphite surface analyzed by XPS as a function of rf bias voltage.

Fig. 7 Change in water contact angle with time.

Fig. 8 Substrate temperature as a function of rf bias voltage.

本検討では、改質処理に際し、基板の加熱を特に行っていないが、プラズマの照射により基板の温度が上昇していることも考えられる。そこで、15 min 間の処理中の基板温度を熱電対で測定を行った。その結果を Fig. 8 に示す。rf バイアス電圧の増加に伴い、基板温度の上昇は見られるものの、温度はそれほど上昇していない。特に、接触角の経時変化がほとんど観察されなかった rf バイアス電圧 -80 V を用いた場合、基板温度が 97°C となることが明らかになり、低温での改質が行われていることが判明した。

IV. 考 察

黒鉛基板に rf バイアス電圧を印加することにより、ECR 放電による CF_4 プラズマ処理で経時の変化の少ない撥水性表面を得ることができた。このフッ素化改質メカニズムを考えるに当たり、rf バイアス電圧に基づくイオン衝撃の効果を明確にする必要がある。そこで、rf バイアス電圧とイオン衝撃に基づくエッチング深さの関係を求めた。その結果が Fig. 9 であり、15 min 間のプラズマ処理におけるエッチング深さを rf バイアス電圧に対して示している。rf バイアス電圧が 0 V の場合はほとんどエッチングされず、深さ方向に変化していないのに対し、rf バイアス電圧を増加させることによりエッチング深さが大きくなっていることがわかる。すなわち、rf 電力によって誘導される負の自己バイアス電圧が大きくなることによりイオンが強く加速されて基板表面に衝突し、スパッタ現象が進行するものと考えられる。

一方、rf バイアス電圧が 0 V の場合はイオンの衝撃が弱いためエッチング現象が小さく、基板を構成する炭素へのフッ素の結合あるいはフッ化炭素膜の堆積に基づく基板厚さ方向の増加と、エッチング現象に基づく厚さ方向の減少が同時進行し、両者がバランス状態にあると考えられる。このように、バイアス印加の有無はイオン衝撃の様相を変えるものであり、改質面のフッ素化メカニズムに大きく影響を与えるものと推測される。

そこで、改質面の結合状態を XPS を用いてより詳細に分

Fig. 9 Etching depth as a function of rf bias voltage.

Fig. 10 C_{1s} peak area ratio as a function of rf bias voltage.

析し、rf バイアス電圧とフッ素化の関係の考察を試みた。既に Fig. 4 で改質処理前後の黒鉛表面の XPS スペクトル (C_{1s}) を示しているが、処理後の改質面において CF, CF_2 , CF_3 のピークが明瞭に見られていることを明確にした。次の処理として C_{1s} スペクトルにおける CF, CF_2 , CF_3 ピークの各々を単一ピークとして分離し、 C_{1s} スペクトル全体の面積に対する各ピークの面積の比を求めた。Fig. 10 は各ピークの面積比を rf バイアス電圧の関数として示した図である。CF ピーク比は rf バイアス電圧に対してほとんど変化せずに一定の値を示しているのに対し、 CF_2 ピーク比および CF_3 ピーク比は rf バイアス電圧の増加に伴い、大きくなる傾向を示し、特に CF_2 ピーク比が大きく上昇することがわかる。

rf バイアス電圧を大きくすることにより、イオンは加速されて衝突し、表面およびその近傍の結晶構造を切断して激しいエッチング現象を発生させる。その際、多量に発生している基板近傍の F ラジカルは、イオン衝撃によるエネルギーで活性化された表面で強く反応に寄与する。その結果、CF 基のみならず、表面末端で存在する少量の CF_2 , CF_3 基も深部方向にも多く生成され、 C_{1s} スペクトルの CF_2 ピーク比お

よび CF_3 ピーク比が大きくなったものと予測される。一方、rf バイアス電圧が 0 V の場合はイオンの衝撃が弱いため表面の活性度は低く、フッ素の含有量は多いものの、一個の C 原子に一個の F 原子が結合した CF 基が主体となって改質面が形成されていると考えられる。

rf バイアス電圧の印加が耐久性の高いフッ素化改質面の形成に寄与していることは Fig. 7 に示す経時変化特性より明らかであり、バイアスの印加により多く生成された CF_2 , CF_3 基は経時的に変化しにくい性質を有するものと推測できる。したがって、rf バイアス電圧が 0 V の場合のように単にフッ素の含有割合が高いだけでは耐久性の高い表面を得ることはできず、改質面において CF_2 , CF_3 基を多く生成させることが高耐久性のフッ素化表面を形成するための重要な因子になるものであると考えられる。その上、rf バイアス電圧の印加は改質面に耐久性を付与する有効なプロセス因子となり、その印加によってもたらされる高エネルギーのイオン衝撃により 100°C 前後の低温処理でもフッ素化改質を行えることを明らかにした。

V. 結 言

表面自由エネルギーが低く、耐久性の高いフッ化炭素層をフッ素化改質により生成するため、rf バイアス電圧を印加した黒鉛基板に CF_4 の ECR プラズマを照射する検討を行った。改質面の性質およびその経時変化特性を検討した結果をまとめると次のとおりである。

(1) 処理前の水に対する接触角 (70°) は処理時間とともに上昇し、テフロン (108°) よりも高い飽和値を示した。

(2) rf バイアス電圧の増加により、接触角は上昇する傾向を示すが、バイアス値の変化による差異は処理初期では余り認められない。

(3) 黒鉛改質面の接触角の経時変化特性を調べた結果、

rf バイアス電圧が 0 V, -40 V では接触角が低下することが確認されたが、-80 V よりも大きい値にすると経時変化はほとんど観察されなかった。

(4) 改質面を XPS を用いて分析した結果、rf バイアス電圧の増加に伴い、 CF_2 および CF_3 ピークの比率が高くなることが判明した。rf バイアス電圧により加速されたイオンの衝突により活性化された表面でフッ素化反応が進行し、 CF_2 , CF_3 基が深部方向にも多く形成されたものであると考えられる。

以上により、rf バイアス電圧の印加は改質面に耐久性を付与する重要な因子であることが判明した。

本研究を遂行するにあたり、XPS 分析に多大なる御援助をいただきました株式会社松下テクノリサーチ 北川輝浩氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 渡辺信淳, 竹中啓恭, 木村正次郎: 日本化学会誌, (1975), 1655.
- (2) 東原秀和, 角野広平, 渡辺信淳: 炭素, No. 117 (1984), 98.
- (3) 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎: 電気化学, **30**(1962), 171.
- (4) 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎: 電気化学, **29**(1961), 497.
- (5) N. Watanabe: Solid State Ionic., **1**(1980), 87.
- (6) O. Ruff, O. Bretschneider and F. Ebert: Z. Anorg. Allg. Chem., **217**(1934), 1.
- (7) W. Rüdorff and G. Rüdorff: Z. Anorg. Allg. Chem., **253**(1947), 281.
- (8) W. Rüdorff and G. Rüdorff: Chem. Ber., **80**(1947), 413.
- (9) D. E. Palin and K. D. Wadsworth: Nature, **162**(1948), 925.
- (10) 小駒益弘, 森脇隆夫, 岡崎幸子: 表面科学, **3**(1982), 149.
- (11) 小駒益弘, 森脇隆夫, 岡崎幸子: 表面処理研究, **2**(1983), 183.
- (12) 河西英一, 高橋和夫, 小駒益弘, 森脇隆夫, 岡崎幸子: 表面科学, **6**(1985), 116.
- (13) G. D. Merfeld and M. A. Petrich: J. Vac. Sci. Technol., **A12**(2)(1994), 365.
- (14) 岡崎幸子, 小駒益弘: 別冊化学工業, **29**, No. 17(1985), 198.
- (15) 岡崎幸子: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **55**(1989), 135.
- (16) 日本化学会編: “化学便覧(基礎編Ⅱ)”, 改訂 2 版(丸善), (1975), 625.