酸素プラズマによる立体形状炭素材料の 表面改質と改質領域*

泉 順**・加藤 正明**・大手 丈夫**
大谷 杉郎***・小島 昭**・根岸 恒雄**

(受理1994年12月2日, 掲載決定1995年6月3日)

Surface Modification and its Modified Area of the Cubic-shape
Carbon Material by the Oxygen Plasma

Yori IZUMI**, Masaaki KATOH**, Takeo OHTE**,
Sugio OHTANI***, Akira KOJIMA** and Tuneo NEGISHI**

** (Gunma College of Technology, Toriba-cho, Maebashi-shi, Gunma 371)

*** (Tokai University, Nishino, Namazu-shi, Shizuoka 410-03)

(Received December 2, 1994, Accepted June 3, 1995)

1. はじめに

炭素材料のもつ機能性をより向上させるために, プラズマを用いて表面を改質する方法がある¹⁻³⁾。最近, 生産性向上の観点から, 一度に大量の炭素材料を, あるいは様々な形状の炭素材料をプラズマで改質処理することが必要となった⁴⁾。この場合には, 改質しようとする材料の全表面が, プラズマの作用によって均一に処理されるか否かが重要である。しかし, 材料同士が近接して, あるいは接触して置かれた場合, プラズマによる表面改質効果は, 材料の全表面に均一に及んでいるかどうかは明確ではない。例えば, 筆者らのこれまでの実験結果によれば, 炭素材料を電極上でプラズマ処理した場合, プラズマにさらされている材料面は改質されていたが, 電極面と接している材料面は, ほとんど改質作用を受けていなかった⁵⁾。プラズマによる表面改質は, 半導体材料など平面的な高付加価値材料への少量処理が中心であったため^{6,7)}, プラズマ作用の及ぼす改質領域に関しては,

ほとんど検討が加えられていなかった。

本研究は, 立体形状を持つ炭素材料の表面をプラズマで改質する場合の, 改質される領域について検討することを目的とした。そのためには, 最も単純な形態をもつ実験モデル(箱状直方体の一面を開口したもの)を用い, その直方体の内側に向かってプラズマ処理を行い, その際の放電条件(特に入力電力)が, 直方体内側面の改質度合に対してどのような影響を与えるのか, また直方体の形状(深さ, 開口部の広さ)などによって, 改質状況はどう影響されるのかを検討した。

2. 実験方法

2.1 炭素材料

炭素材料は, ガラス状カーボン板(GC板, 昭和電工KK製, SG-2, 縦2.5 cm, 横5.0 cm, 厚さ0.06 cm)を用いた。GC板はアセトンおよび水で洗浄後, 乾燥してから使用した。

2.2 改質領域検出用試料の作成

プラズマ処理による改質領域を検討するために, GC板を使用したFig. 1に示す直方体を作った。Fig. 1の(a)は, 試料の概略図を, Fig. 1の(b)は, 直方体の上面図及び側面図である。これらの図に示した直方体は, 六

* 平成6年10月28日第35回真空に関する連合講演会で講演(講演番号28Ba-5)

** 群馬工業高等専門学校(〒371 群馬県前橋市鳥羽町580番地)

*** 東海大学(〒410-03 静岡県沼津市西野317)

Fig. 1 Sample used in the experiment.

つの面のうち最小の一面はGC板を設けていない空間のままである。直方体は、側面になる大きい二片 (50 mm×25 mm) と、同じく側面を形成する二片 (50 mm×所定幅) と底面になる一片とから構成されていた。この場合の所定幅 (Fig. 1(a)中の d)は、0.6 mm, 1.2 mm, 1.8 mmあるいは4.8 mmであった。この幅はまた、大きい二片間の距離でもあり、以後材料間距離と呼ぶ。この直方体試料は、薄手のテフロンテープを巻いて固定して作った。開口部の形はいずれの場合も長方形であった。

このような直方体試料を、Fig. 1の(c)に示すように、その開口部が上部電極 (アース電極) に向かい、両電極 (パワー電極およびアース電極) と平行になるように設置し、さらに、倒れないように銅製の治具を用いて固定した。直方体は、電極と電気的に接続しておいた。そして直方体内面の上部箱の開口部からの距離は、 x とした。したがって、開口部での x は0.0 cm、底部での x は5.0 cmである。

2.3 プラズマ処理

直方体試料のプラズマ処理は、平行平板電極型のプラズマ処理装置 (自作装置) を用いた。直方体試料は放電容器 (アルミニウム製、円筒型、直径44 cm、高さ21 cm) 内の下部電極 (アルミニウム製、パワー電極、直径21 cm) 上に置き、真空ポンプで放電容器内を予備排気した後、酸素ガスを50 sccm 流し、所定圧力 (10 Pa~60 Pa) に調整した。RF グロー放電プラズマは、上部電極 (アルミニウム製、アース電極、直径22.5 cm) で発生させ、2分間プラズマ処理を行った。

2.4 測定および観察

プラズマ処理後の直方体は、各面をばらばらにした後、側面を構成していた大きい方のGC板について、次の測定および観察を行った。水に対する接触角値は、

Fig. 2 Typical data of the contact angle θ and half-value width W_h against the depth x in case of varying the distance d between the GC plates.

(input power: 120 W, pressure: 20 Pa, gas flow rate: 50 sccm, gap: 8 cm, treatment time: 2 minute)
Contact angle of water to GC surface:
1: 0.6 mm, 2: 1.2 mm, 3: 1.8 mm, 4: 4.8 mm
Half-value width of Raman band at 1360 cm^{-1} :
1': 0.6 mm, 4': 4.8 mm

ゴニオメーター式接触角測定器 (エルマ光学 KK 製, G-I) を用い、GC板の中央部を測定した⁵⁾。GC板の表面状況は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所 KK 製, S-2050) で観察した。また、レーザーラマンスペクトルは、レーザーラマン分光光度計 (スベックス社製, ラマログ1402, アルゴンイオンレーザー; 5145 Å および日本分光工業 KK 製, NR-1100, アルゴンイオンレーザー; 5145 Å) で測定した。さらに、GC板表面上に存在する元素、およびその結合状態などは、X線光電子分析装置 (ESCA, 島津製作所 KK 製, ESCA-850) により求め、O/C 値を算定した。

3. 実験結果と考察

3.1 直方体内面の接触角値とラマンスペクトル

(1) 材料間距離を変化させた場合

圧力を20 Pa, 入力電力を120 W, で2分間、直方体試料を酸素プラズマで処理した。材料間距離 (d) を、0.6 mm から4.8 mm まで変化させた場合の、試料の開口部からの所定深さ (x) と接触角値 (θ) との関係を Fig. 2 に示す。 d が4.8 mm の場合 (Fig. 2の曲線4) は、開口部から底部付近にわたって接触角値は一樣に3度程度であり、未処理の値 (90度) より著しく小さくなっていた。GC板は全面にわたって十分に改質されていた。これに対し、 d が0.6 mm の場合 (Fig. 2の曲線1),

開口部付近 ($x=0.5$ cm) での接触角値は11度であるが、直方体の底部付近 ($x=4.5$ cm) では、62度まで増えていた。このことから、プラズマの改質領域は底部付近にまで及んではいたが、改質度合いは低くなっていた。さらに、二枚のGC板を接触させた場合 ($d=0.0$ mm) の接触角値は、ほぼ全面にわたって90度で、未処理の場合と同じであり、プラズマによる改質効果はまったくなかった。

GC表面のラマンスペクトルは、プラズマ処理の有無にかかわらず、 1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に2本の強いピークが認められた。このうち、前者の 1360 cm^{-1} ピークの半値幅は、炭素材料表面構造の変形(破壊)された程度を示す⁹⁻¹⁰⁾ので、材料間距離 d を変化させた場合の分布をFig. 2上段に示す。この場合の縦軸の目盛りは、右側に示した。 d が 0.6 mmの場合 (Fig. 2の曲線1'), 開口部付近 ($x=0.5$ cm) での半値幅は 88 cm^{-1} 、中央部付近 ($x=2.5$ cm) では 83 cm^{-1} 、底部付近 ($x=4.5$ cm) では、 75 cm^{-1} であり、直方体の内部へ行くほど小さくなり、未処理の場合の値 (65 cm^{-1}) に近づいていた。そして、開口部を広く ($d=4.8$ mm) した場合 (Fig. 2の曲線4') には、半値幅は一樣に 95 cm^{-1} であった。したがって、接触角値に示される炭素材料表面の改質度合と、ラマンスペクトルに示される表面構造の乱れとの間には、相関がやや見られた。

(2) 入力電力を変化させた場合

材料間距離を 1.2 mmとし、プラズマ処理時の入力電力を 20 Wから 200 Wまで変化させた場合の、開口部からの深さ (x) とその地点における接触角値との関係をFig. 3に示す。入力電力が 20 Wの場合 (Fig. 3の曲線1), 開口部付近 ($x=0.5$ cm) での接触角値は 38 度であり、未処理の値 (90 度) よりかなり小さくなっていた。ところが、底部付近 ($x=4.5$ cm) になると、未処理の場合と同じ接触角値 (90 度) となっていた。これに対し、入力電力が 200 W (Fig. 3の曲線5) では、接触角値はほぼ全面にわたって 3 度であった。

ラマンスペクトルにみられる 1360 cm^{-1} ピークの半値幅は、 20 W処理時 (Fig. 3の曲線1') の値よりも 200 W処理時 (Fig. 3の曲線5') の方が、いずれの地点でも高かった。接触角値は、いずれの地点でも等しいにもかかわらず、ラマンスペクトルの半値幅は直方体の底部 ($x=4.5$ cm) に近づくにしたがって小さくなり、表面構造の変形が不均一であったことを示している。

3.2 SEMによる表面観察

材料間距離を 1.2 mmとし、プラズマ処理の入力電力を 20 Wあるいは 200 Wで処理した場合の、GC板表面の開口部 (Fig. 4のBとD) を底部 (Fig. 4のCとE)

Fig. 3 Typical data of the contact angle θ and half-value width W_h against the depth x in case of varying the input power P .

(distance between the GC plates: 1.2 mm, pressure: 20 Pa, gas flow rate: 50 sccm, gap: 8 cm, treatment time: 2 minute)

Contact angle of water to GC surface:

1: 20 W, 2: 50 W, 3: 120 W, 4: 160 W, 5: 200 W

Half-value width of Raman band at 1360 cm^{-1} :

1': 20 W, 5': 200 W

のSEM写真をFig. 4に示す。入力電力が 200 Wで処理した場合は、開口部付近 (Fig. 4中のB) では非常に激しくエッチングされており、小さな粒子が多数生じていた。また、底部付近 (Fig. 4中のC) でも、エッチングは進行していたが、開口部より改質度合いは低かった。Fig. 3の曲線5に示したように、両部分での接触角値はともに 3 度で、プラズマによって改質されていることを示していたが、表面形状は不均一であった。次に、入力電力を 20 Wで処理した場合、開口部付近ではエッチングされていたが (Fig. 4中のD), 底部付近では、ほとんどエッチングはなされてなく (Fig. 4中のE), 未処理の表面 (Fig. 4中のA) とほぼ同じであった。Fig. 3の曲線1と合わせて考えると、入力電力が 20 Wの場合には、プラズマによる改質は、底部にまでは波及していないといえる。

3.3 ESCAによる表面分析

材料間距離を 1.2 cmでプラズマ処理したGC表面のO/C値は、入口付近 ($x=0.5$ cm) では 0.21 、中央 ($x=2.5$ cm) では 0.14 、底部付近では、 0.11 であり、直方体の底部に近づくほど、O/C値は小さくなっていた。このことは、プラズマ処理により導入された含酸素

Fig. 4 SEM photographs of glassy carbon surfaces treated by O_2 plasma at the places, $x=0.5$ cm and $x=4.5$ cm in case of varying the input power P . (distance between the GC plates: 1.2 mm, pressure: 20 Pa, gas flow rate: 50 sccm, gap: 8 cm, treatment time: 2 minute)
A: untreated, B: $x=0.5$ cm, $P=200$ W, C: $x=4.5$ cm, $P=200$ W, D: $x=0.5$ cm, $P=20$ W, E: $x=4.5$ cm, $P=20$ W.

基は減少していることを示している。言い換えれば、直方体内部の改質の程度は少ないといえる。

以上の実験結果から、プラズマ処理による改質領域は、直方体内の材料間距離、プラズマ発生時の入力電力によって左右された。

たとえば、材料間距離が4.8 cm では、プラズマ処理による改質領域は、開口部から4.5 cm ほど離れた直方体の底部まで及んでいた。そして、炭素材料表面の構造の乱れの度合いや、エッチングの程度は、いずれの直方体内面でも一定であった。これに対し、材料間距離が1.2 mm の場合には、深さ方向での表面改質状態は不均一であった。さらに、材料間距離が0.6 mm 程度と小さい場合には、プラズマ処理による改質領域は、直方体の底部にまで達していたが、改質の程度は十分ではなかった。

これらのことから、直方体試料内での改質度合いは、(1)直方体内部での改質源の発生状態（すなわち、放電の有無）、(2)改質源の直方体内部への侵入状態、(3)圧力によるプラズマの密度、(4)平均自由行程などに左右されることが考えられるが、改質源のより詳細な検討が必要である。さらに、改質領域に関する詳細なメカニズムは、放電時の圧力、処理時間など他のプラズマパラメータをも検討することによって解明する予定である。

【文 献】

- 1) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光雄: 日本化学会誌 (1984), p. 1575.
- 2) 加西英一, 岡崎幸子: 表面科学 6, (1985), p. 116.
- 3) K. Esumi, M. Sugihara, T. Mori, K. Meguro and H. Honda: 炭素 1986 [No. 125], p. 57.
- 4) 長田義仁編著: 低温プラズマ材料化学, 産業図書, (1994), p. 219.
- 5) 大手丈夫, 大谷杉郎, 小島 昭, 加藤正明: 真空 36, (1993), p. 8.
- 6) 菅野卓男: 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書, (1980), p. 211.
- 7) Brian N Chapman: *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1980) p. 297.
- 8) M. Nakamizo, H. Honda and M. Inagaki: Carbon 16, (1978), p. 281.
- 9) 中溝 実, 玉井桂子: 炭素 1984 [No. 117], p. 94.
- 10) 大手丈夫, 大谷杉郎, 小島 昭, 加藤正明: 真空 36, (1993), p. 643.