

霜成長方向制御可能なテクスチャリング表面塑性加工のための 金型表面コーティングの靱性向上への挑戦

名古屋大学 大学院工学研究科
准教授 野老山 貴行
(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015024)

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン，オニオンライクカーボン，ラマン分光分析

1. 諸言

一般家庭用冷蔵庫の熱交換器は、着霜に伴う熱交換効率低下を抑制するため、ヒータが内蔵されており間欠動作している。一般家庭における電力消費量は約 4200 kWh/年、冷蔵庫の消費電力はそのうち約 15%の 630 kWh/年であるが、ヒータ動作により 10%以上の 65 kWh/年程度を無駄に消費している。日本国内の一般家庭用冷蔵庫は約 8000 万台、ビジネスホテルなどの小型冷凍庫を含めると約 1 億台以上が稼働していると見積もられており、ヒータによって失われる電力は 65kWh×1 億台以上であり、火力発電の年間発電量の約 1%、原子力発電の約 2.3%を失っている計算になる(日本の総発電量は 2010 年度で約 10,064 億 kWh/年、火力 6209 億 kWh、水力 855 億 kWh、原子力 2878 億 kWh)¹⁾。このような観点から、家庭用冷蔵庫内の熱交換器に使用されるヒータの稼働率をいかに減少させるかは急務の課題である。一方、国外ではインドを中心とした東南アジアは今後 2050 年までに人口急増と経済発展が見込まれる地域で (BRICs, NEXT11 と呼ばれる地域で人口 20 億人の増加と名目 GDP が現状の 100 倍まで増加すると予測されている)、インフラ整備とともに一般家庭用家電として、エアコン、冷蔵庫、テレビなどが普及するものと予想されている。人口の急激な増加とともにこれまで冷蔵庫の所持率が 0.1%以下であったところから、需要の急激な増加と消費電力の極端な増加が起こると予想され、その結果、火力発電所、原子力発電所の建設が急激に起こり、化石燃料の極端な消費と二酸化炭素の排出、原子力発電所の事故への即座の対応が不能となり、北半球全体の大きな問題に発展する可能性もある。そのため、着霜によるヒータの使用はできる限り避ける必要がある。

以上のような背景から、冷凍庫内に設置されている熱交換器表面への着霜防止のため、マイクロメートルスケールの表面テクスチャリングとはっ水性処理により、着霜する氷と熱交換器の金属表面の付着面積を減少させ、付着力を減少させる試みが行われている²⁻⁹⁾。表面に形成するテクスチャリングとしておおむね 20 μm 以下、アスペクト比が 1 以上となる深い溝あるいは円形の穴形状のテクスチャリングが着霜面積減少のために必要と考えられている。このようなテクスチャリング形状を熱交換器表面にレーザー加工や MEMS 技術を用いて作製することは、単価の増加、工程数の増加のみならず、3次元形状をした複雑な熱交換

器表面への加工の困難さもあるため、例えば金型によるプレス加工などが有効と考えられる。しかし、プレス加工において相手材料との摩擦により、型のエッジ部分が摩耗し、所望の形状を加工できない、あるいは溝加工を施すための凹凸の縁部分の耐久性を向上させることは必須課題であり、離型性と洗浄工程を省いて作製工程を簡略化するためにも、加工油を用いないことが必要である。そこで、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜が相手材料であるアルミニウム合金や銅合金との化学的不活性さ、小さな表面粗さと低凝着性から注目されるが、一般的にどの DLC 膜も引張りに非常に弱いことが大きな問題である。仮に DLC 膜を成膜した金型を相手材料に押し付け、相手材料が塑性変形する際には、相手材料の塑性流動に伴い、DLC 膜には引張り荷重が発生してしまい、DLC 膜の耐摩耗性を十分発揮する前に表面にき裂の発生、進展、はく離が一気に進行してしまう。そのため、DLC 膜の靱性をいかに向上させるかが必須開発要件となる。

そこで、本研究では化学気相法 (Chemical Vapor Deposition) による DLC 膜成膜において、膜内に靱性向上を目指した補強用炭素物質を含有させる手法について、成膜可能性の検討を行った。DLC 膜の厚さは CVD 膜の場合、一般的に 10 μm 程度であるため、補強用の物質に求められるのは直径 1 μm 以下程度である。また、DLC 膜を構成する炭素原子と親和性がよく、化学結合が見込まれる物質が望ましい。以上の観点から OLC (オニオンライクカーボン) を成膜したい物質表面に予め導入し、プラズマ内に浸漬させることにより DLC 膜内部で化学結合を持つ補強材として働くことを明らかにした。また、上述のように CVD 法による成膜可能性の検討以外に物理蒸着 (PVD, Physical vapor deposition) 法による成膜可能性についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 CVD 実験装置・成膜方法及び試験片

成膜実験にはマイクロ波導入型 CVD 成膜装置を用いた。成膜装置の概略図を図 1 に示す。成膜装置は真空チャンバにバルブを介してロータリーポンプ及びリークバルブが取り付けられており、約 1.0×10^{-1} Pa まで減圧可能である。試験片はガラス製の台座上に金属製の試験片ホルダが設置されており、この金属製ホルダに成膜装置外部から負

のバイアス電圧を印加することが可能である。ガラス製台座の下部には2.45 GHzのマイクロ波を印加できる電源が導波管を通じて接続されており、プラズマを生成する際に

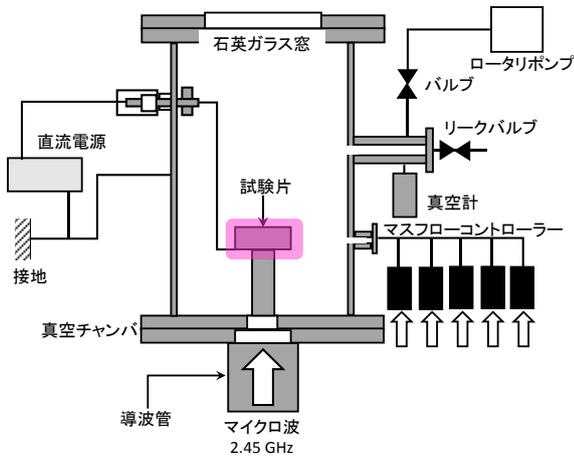


図1 CVD 成膜装置の概略図

マイクロ波を同時に印加する MVP (Microwave Voltage coupled plasma) 法を用いた¹⁰⁾。マイクロ波はパルス化して印加することにより、プラズマの生成時間の有無を制御可能で、被成膜物の温度上昇を抑制する効果がある。成膜にはメタン、水素、アルゴン、テトラメチルシランを原料ガスとして用い、マスフローコントローラーを介して真空チャンバ内に導入した。

試験片にはシリコン基板(直径50 mm厚さ約0.35 mm)の基板を4つに切断した鏡面側を用いた。OLCの含有有無による膜内での化学結合可能性を検討するため、OLCを予めシリコン基板表面へ導入した試験片及び無導入の試験片の2種類を成膜した。OLC (パレス化学社製、平均直径10 nm) 粒子は分散剤としてノルマルペンタン中に浸漬されているため、この分散剤を蒸発させるためにアセトンと混合し、シリコン基板上に溶液を滴下した後、卓上ヒータで加熱して溶媒を蒸発させた。

成膜された2種類の試験片はラマン分光分析装置(NRS-1000, 入射光波長532 nm, 入射パワー10 mW, 減光器1/10倍フィルタ使用, 測定波長域800-3000 cm⁻¹)により分析された。

2・2 PVD 実験装置・成膜方法及び試験片

上述のCVD成膜と同様に予めシリコン基板表面にOLC溶媒を導入した試験片表面にPVDによるDLC (tetrahedral-amorphous Carbon, ta-C) 膜の成膜可能性について検討を行った。真空装置の概略図を図2に示す。真空排気は成膜前に約5.0×10⁻⁴ Paまで行い、チャンバ内に設置されたカーボンターゲットに向けてトリガーから放電を行う。放電によりカーボンターゲットからは帯電した炭素イオンと中性の炭素粒子が同時に発生し、カーボンターゲットから垂直にイオン及び粒子が真空装置内を

飛ぶ。この際、中性の炭素粒子はドロップレットを形成する原因となるため、チャンパ内の終点位置まで直進するが、カーボンイオンはイオン及び炭素粒子の飛行経路途中に設置されたマグネットコイルによって電場及び磁場から力を受け、その結果カーボンイオンのみ成膜基板側へ垂直

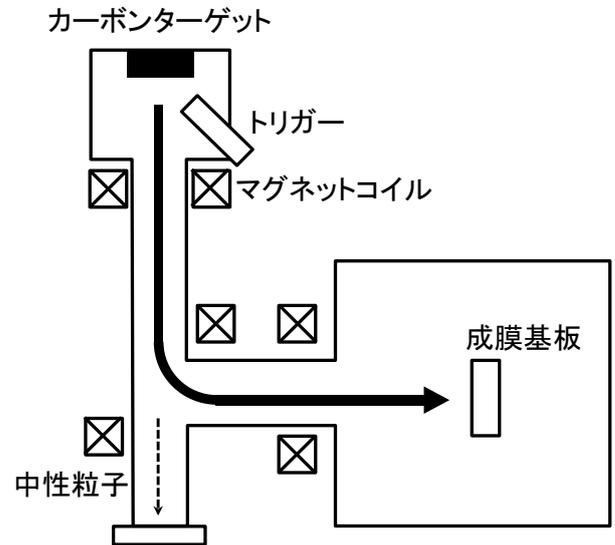


図2 PVD 成膜装置の概略図

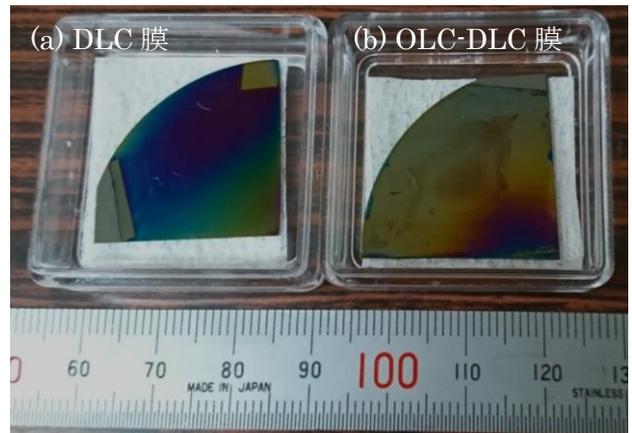


図3 成膜後のDLC膜及びOLC含有DLC膜の外観写真

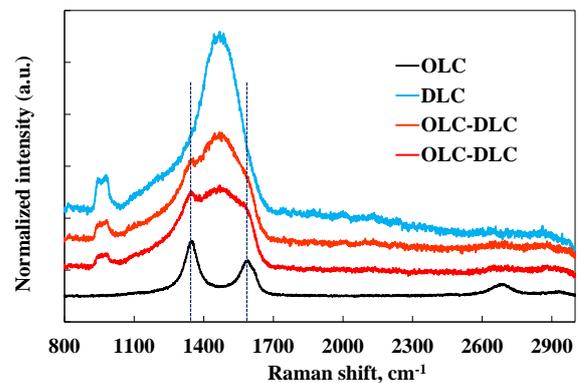


図4 OLC, CVD成膜によるDLC及びOLC含有DLC膜のラマン分光分析結果

に曲げられて飛んでいく。この結果ドロップレットがない比較的硬い ta-C 膜の成膜が可能である。

3. 実験結果及び考察

成膜後の試験片の写真を図 3 に示す。DLC 膜及び OLC 含有 DLC 膜はともに同じ成膜時間で成膜を行ったため、膜厚は同程度であると考えられるが、DLC 膜はやや青色を呈しているのに対し、OLC 含有 DLC 膜は茶色からやや金属光沢色を呈していた。得られた試験片表面をラマン分光分析した結果を図 4 に示す。測定には OLC のみ、DLC 膜及び OLC 含有 DLC 膜を行い、OLC 含有 DLC 膜は 2 カ所測定を行っている。図中に示す OLC のみのラマン分光分析結果では 1347 cm^{-1} 及び 1584 cm^{-1} にそれぞれ鋭く立ち上がったピークが確認された。これらはそれぞれ I_D ピーク及び I_G ピークと考えられ、 I_D ピークはグラファイト結晶構造内での未結合部やグラフェン構造のエッジ部に起因して得られる Disorder ピークである。一方 I_G ピークはグラファイト結晶構造を意味している。また、 2700 cm^{-1} 付近にもピークが確認され、Disorder ピークの倍音部に相当するものと考えられる。次に DLC 膜のラマン分光分析結果では 1492 cm^{-1} に中心波長を持つ I_G ピークと考えられるピークと 1328 cm^{-1} に中心波長を持つブロードな I_D ピークが得られた。一般的に DLC 膜は sp^2 及び sp^3 混成軌道を持っており、完全なグラファイトの場合は I_G ピークのみが得られるが、グラファイト構造の乱れや異なる混成軌道を有するため I_D ピークが検出される。DLC 膜の場合、 I_D ピークがかなり平坦に得られていることから、規則正しい結晶構造が得られたとは考えにくく、C、H、Si などの原料として含まれる元素同士が様々な結合形態を有しているものと考えられる。 976 cm^{-1} に得られているピークはシリコン基板である。

一方、OLC 含有 DLC 膜は 1352 cm^{-1} に I_D ピークと考えられるピークが確認され、 1481 cm^{-1} に I_G ピークと考えられるピークが検出された。OLC のみの I_D 及び I_G ピークとは異なり、 I_D ピークは高周波数側へ約 5 cm^{-1} シフトし、 I_G ピークは 1584 cm^{-1} から比べるとかなり低い周波数側へシフトしていた。DLC 膜に比べると I_G ピークは 1492 cm^{-1} から約 10 cm^{-1} 低周波数側へシフトしていることが明らかとなった。DLC 膜のみの膜に比べ I_D ピークは OLC 由来の構造に起因してラマンピークが得られたものと考えられ、元々のピーク位置よりも高周波数側へ移動していることから OLC 由来の物質には応力が加えられ圧縮されている可能性が示されている。OLC は成膜前にアルゴンプラズマ中に浸漬させていることから、OLC の最外殻部分はアルゴンプラズマエッチングを受け、その結果 OLC 構造内の炭素原子の一部がスパッタリングによってはじき出され、この部分に原料ガスが取ついて DLC 膜が形成されているものと考えられる。DLC 膜は一般的に内部応力が高く、残留圧縮応力が与えられている場合がほとんどであることから、今回の OLC 含有 DLC 膜の成膜に OLC

膜が関与できたことが明らかとなった。

次に OLC のみで得られた 1584 cm^{-1} の I_G ピークは OLC 含有 DLC 膜にも一部 1600 cm^{-1} 付近から低周波数側にかけて急峻に立ち上がるグラフからも明らかなように、膜内部に含有されている可能性が示されている。また、 I_D ピークの倍音部分である 2700 cm^{-1} 付近にもわずかながらピークが確認できることから、OLC の元々の構造がアルゴンエッチングによって構造変化し、DLC 膜内部に取り込まれている様子がラマン測定結果から推測された。

PVD により成膜された ta-C 膜及び OLC 含有 ta-C 膜のラマン分光分析結果を図 5 に示す。図中に示す ta-C 膜は 1580 cm^{-1} を中心波長とする一つのブロードなピークが得られているのに対し、OLC を含有した ta-C 膜には OLC 由来の I_D ピークと考えられるピークが含有されていることが明らかとなった。また、OLC 含有 ta-C 膜には I_D ピークの倍音と考えられる 2700 cm^{-1} 付近のピークがわずかに確認されることから、OLC 由来の物質が膜内に混合されて存在していることが示唆された。

以上の結果から OLC を原料とする固体物質を成膜前に基板表面に導入し、CVD 成膜においてはアルゴンプラズマによるエッチング及び PVD においてはカーボンイオンによる衝撃によって OLC の結晶構造が崩され、成分ガスまたは成分イオンが膜化する過程において膜内部に取り込まれ、共有結合を持ったことが示唆される結果が得られた。

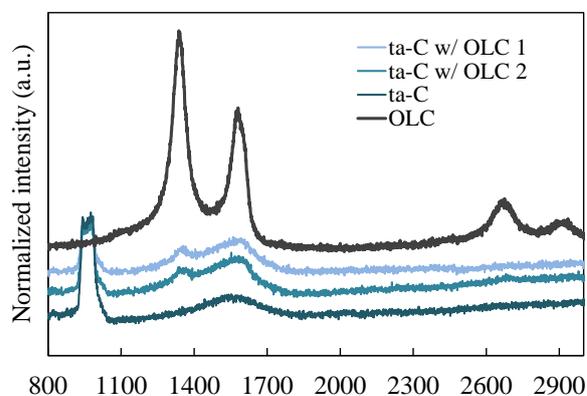


図 5 OLC, PVD 成膜による DLC 及び OLC 含有 DLC 膜のラマン分光分析結果

4. 結言

本研究では、DLC 膜の靱性向上のため、膜内部に炭素原子との親和性の高い材料を導入し、引張強度向上の可能性について検討するため、CVD 及び PVD による成膜の可否及びラマン分光分析による DLC 膜の結合状態の解明を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) CVD 成膜により、OLC 含有 DLC 膜内部には OLC 由来と考えられる I_D ピークが 1481 cm^{-1} に得られた。また、 I_D ピークの倍音と考えられる 2700 cm^{-1} 付近にもピークが得られ、OLC が DLC 膜内部に取り込まれていること

が示唆された。

(2) PVD 成膜でも CVD 同様に ta-C 膜内部に OLC 由来の I_D ピークが確認され、 I_D ピークの倍音と考えられる 2700 cm^{-1} 付近にもわずかにピークが検出された。

以上の結果から、CVD 及び PVD のいずれの成膜方法でも OLC は DLC 膜内に取り込まれ、共有結合を持ったことが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、秋田大学工学資源学部 4 年生高橋敬済君、名古屋大学大学院工学研究科山田高澄君に実験遂行を補助していただきました。名古屋大学工学部機器分析室の西村真弓さんにはラマン分光分析装置の使用に際して実験補助していただきました。パレス化学野上武史氏には素材の提供をいただきました。また、公益財団法人天田財団 (AF-2015024) に研究助成していただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1) 資源エネルギー庁, 省エネルギー対策課: 総合資源エネルギー調査会省エネルギー基準部会 (第 17 回)

(2012), http://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/3487630/www.meti.go.jp/committee/summary/0004310/017_s01_00.pdf.

- 2) 野老山貴行・伊藤振平: 日本機械学会東北支部第 50 期総会・講演会講演論文集, (2015), 219.
- 3) Tokoroyama, T. and Ito, S.: Proc. 6th ICMDT 2015, (2015) 36.
- 4) 野老山貴行・田中駿平: 日本機械学会東北支部第 51 期総会・講演会講演論文集, (2016), 115.
- 5) 野老山貴行・田中駿平: 日本機械学会 IIP 部門講演会論文集, (2016), H-3-3.
- 6) 野老山貴行・田中駿平: 日本機械学会機素潤滑設計部門講演論文集, (2016), C4-2.
- 7) 野老山貴行: 日本冷凍空調学会講演論文集, (2016), E-221.
- 8) Tokoroyama, T.: Proc. 7th ICMDT 2017, (2017), 102.
- 9) 野老山貴行・大田梨仁・沼野翔太・佐宗朋洋・梅原徳次: 日本機械学会 IIP 部門講演会講演論文集, (2018), A-1-1.
- 10) 上坂裕之・梅原徳次: 機械の研究, (2017), 651.