

水素関連部材への応用に向けた次世代カーボン技術の開発

—バリア機能と機械特性の向上—

(第三報)

山田 雄也* 川口 和弘* 田中 喜樹* 山本 和弘*
YAMADA Yuya KAWAGUCHI Kazuhiro TANAKA Yoshiki YAMAMOTO Kazuhiro

要旨 樹脂や金属の部材に成膜することで、水素バリア性および摩擦摩耗特性を向上させるカーボン薄膜を開発する。本年度は、スパッタ法により成膜条件の異なるカーボン膜を作製し、摩擦係数の測定により機械特性の評価を行った。また、種々の樹脂材料基板に成膜を行い水素ガスバリア性について調査した。

1 はじめに

近年、燃料電池やガスタービン、ボイラー等の水素利用技術が進展しており、水素のエネルギー用途への活用が拡大しつつある¹⁾。水素インフラの整備が進められ、それに合わせて水素関連部材の研究開発が盛んになっている。水素環境下で使用される部材の課題としてガスバリア性や耐久性(脆化、摩耗等)があり、長寿命・高品質化に向けた取り組みが行われている²⁾。水素分子が各種部材に使用される樹脂や金属材料に侵入することにより、樹脂内部での気泡発生や金属の脆化等を引き起こし部材の破壊につながる。そのため例えば、水素ステーションや水素貯蔵タンク等に用いられるシール材では水素ガス漏洩を抑制するための高い水素バリア性と合わせて水素侵入に対する耐久性が要求されている³⁾。また、シール機構やバルブ等の摺動部においては摩耗により劣化が起るため、低摩擦・耐摩耗性が求められる⁴⁾。したがって、水素関連部材の長寿命・高品質化にはバリア機能や機械特性に優れた製品を開発する技術が必要である。

部材のバリア機能および機械特性を高める方法としてそれらの特性を有する薄膜材料で部材表面をコーティングすることが有効である。そのような特性をもつ材料の一つにカーボン材料がある。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)や窒化炭素等のカーボン薄膜は組成や構造に応じてガスバリア性や耐摩耗性、平滑性等の特徴をもつため幅広い分野で活用されている^{5,6)}。

本研究では、カーボン薄膜を用いて部材のバリア機能や機械特性を向上させる技術の開発を行う。樹脂、

金属材料に対して DLC や窒化炭素等のカーボン薄膜を成膜し、性能向上に適した薄膜の成膜条件を検討する。また近年、DLC の構造・物性の評価方法について国際標準化に向けた動きが活発になっている。膜の分類や機械特性の評価に関する ISO 規格(20523:2017)が発行され、あいまいであった DLC の分類・評価方法の統一が進んでいる。そこで本研究では国際標準化に対応した評価にも取り組む。

昨年度は、スパッタ法によりカーボン膜を作製し、水素ガス透過率および摩擦係数の測定を行い、バリア機能と機械特性の評価を行った。また、窒素および水素の添加による膜の物性への影響について調査した。

本年度は、スパッタ法により成膜条件の異なるカーボン膜を Si ウエハー上に作製し、摩擦係数測定を行って機械特性の評価を行った。また、種々の樹脂材料基板に成膜を行い水素ガスバリア性について調査した。

2 実験方法

2.1 薄膜作製

薄膜はスパッタリング装置を用いて RF および DC で作製した。RF スパッタには日本真空技術 MPS-2000-HC3 を、DC スパッタには日本真空技術 SIV-2525US を用いた。炭素ターゲットを使用し、Ar ガスを導入してスパッタを行った。RF、DC スパッタ条件をそれぞれ表 1、2 に示す。

表 1 RF スパッタ条件

基板	Si ウエハー、EPDM、PTFE、UHMW、PET、PI
出力	RF150 W
Ar ガス流量	8 sccm
成膜時間	3 h (PET は 1、3、6h)

* 無機材料係

表 2 DC スパッタ条件

ターゲット	炭素
基板	Si ウエハー
出力	DC 200 W
Ar ガス流量	50 sccm
成膜時間	4 h

摩擦係数測定のために Si ウエハーを基板として RF、DC でのスパッタを行った。また、ガスバリア性評価のために樹脂材料を基板として RF スパッタを行った。樹脂材料にはエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、超高分子量ポリエチレン (UHMW)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI) を用いた。

2.2 薄膜の評価方法

2.1 で Si ウエハー上に作製した薄膜の構造をラマン分光法 (Raman)、X 線光電子分光法 (XPS)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により評価し、往復摺動試験により表面の機械特性の評価を行った。樹脂材料基板上に作製した薄膜を用いて水素ガス透過率の測定を行った。

Raman はナノフォトン RAMANtouch VIS-ICS-S を用い、532 nm のレーザーを照射することで結晶性を評価した。XPS はアルバック・ファイ PHI5000 Versa ProbeII を用いて表面測定を行い、化学状態を評価した。X 線源には AlK α 線を用い出力 25 W とし、測定中は Ar イオン銃、電子銃により帯電中和を行った。Ar イオンスパッタを 500V で 1 min 行い表面の汚染層を除去した後に測定した。往復摺動試験は新東科学トライボギア TYPE14 を用い、摩擦係数を測定した。φ 10 mm のアルミナボール圧子を使用し、荷重 300 g、摺動距離 10 mm、摺動速度 3000 mm/min、往復回数 1500 回とした。FE-SEM は日立ハイテック Regulus8220 を用い、薄膜の表面を観察した。ガス透過率測定は GTR テック-3000XASK を用い、水素ガス透過性を評価した。

3 結果と考察

RF スパッタで作製した薄膜の構造については Raman、XPS、SEM で評価した結果を一昨年度報告しており、a-C に分類される DLC 膜と考えられる。

DC スパッタで作製した薄膜の Raman および XPS の測定結果をそれぞれ図 1、2 に示す。Raman スペクトルにおいて 1360 cm⁻¹ (D バンド)、1560 cm⁻¹ (G バンド) 付近にピークが観測されたため、アモルファス状態の膜が形成されたと考えられる。

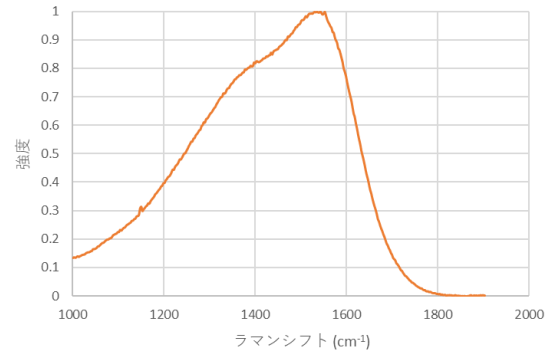


図 1 DC スパッタ膜のラマンスペクトル

XPS 測定で得られた C1s スペクトルを波形分離した結果、sp³ : sp² は 34 : 66 であった。

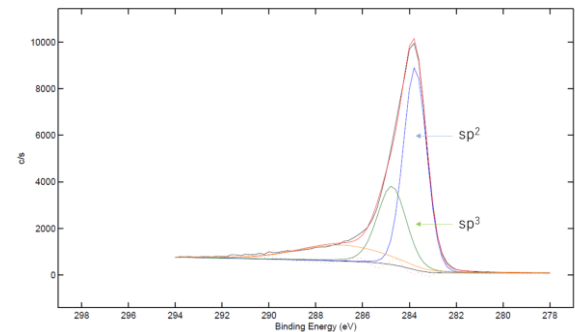


図 2 DC スパッタ膜表面の C1s スペクトル

Raman 測定および XPS C1s スペクトルの波形分離の結果から、DC スパッタで作製した膜はアモルファスで sp² による結合が主であることがわかった。ISO20523 : 2017 に規定されている分類において a-C もしくは a-C:H に相当する膜であると考えられる。

RF および DC スパッタで作製した膜の表面 SEM 画像をそれぞれ図 3、図 4 に示す。

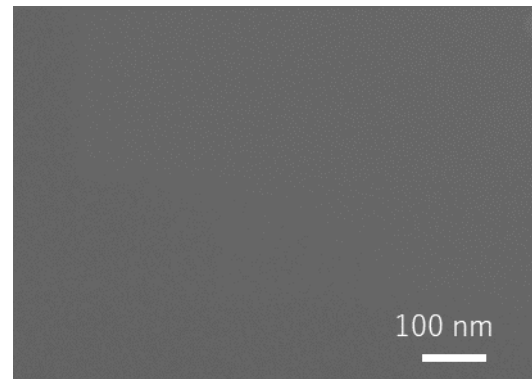


図 3 RF スパッタ膜表面の SEM 画像

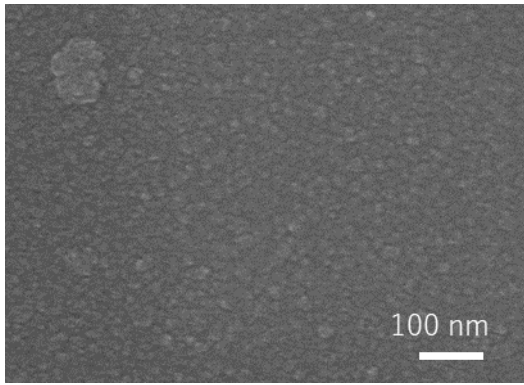


図4 DCスパッタ膜表面のSEM画像

RFスパッタ膜では表面に凹凸は見られず平滑な膜であった。DCスパッタ膜の表面には数nm～数十nmサイズの粒子が形成していることが確認できた。この表面状態の違いが生じる原因としてスパッタリング装置の構成の違いが考えられる。DCスパッタに用いたSIV-2525USの装置は、RFスパッタに用いたMPS-2000-HC3に比べてターゲットと基板の距離が非常に近い。そのため、ターゲット近傍のプラズマによる熱的影響を受けてDCスパッタによる成膜時に粒成長が起こった可能性がある。

各膜の摺動試験結果を図5に示す。いずれの膜においても摺動回数が大きくなるにつれて、比較的変動が小さくなった。摺動回数1300回～1500回での摩擦係数を平均した結果を図6に示す。Siウエハーに比べていずれの膜も摩擦係数が低下しており、低摩擦な膜が形成されていることがわかった。RFスパッタ膜が最も低く、0.1を下回る結果となった。DCスパッタ膜も摩擦係数0.1に近い低摩擦ではあるものの、RFスパッタ膜に比べてやや摩擦係数が大きい結果となった。図3、4からわかるとおりDCスパッタ膜では粒成長が起こり、RFスパッタ膜に比べて膜表面が粗くなったことで摩擦係数が大きくなったと考えられる。

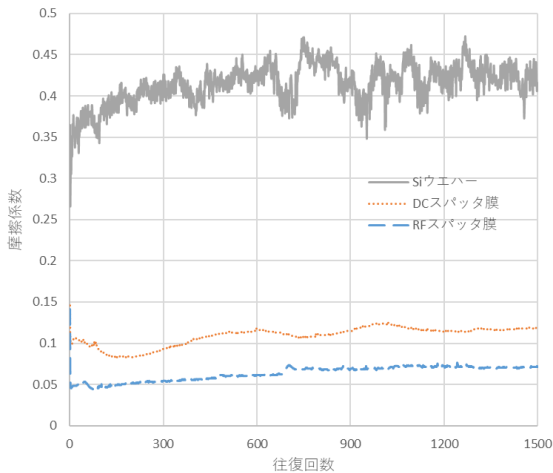


図5 DC、RFスパッタ膜およびSiウエハーの摺動試験結果

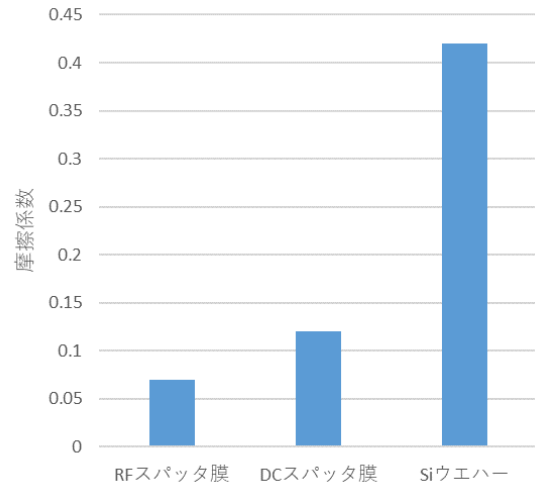


図6 DC、RFスパッタ膜およびウエハーの摩擦係数

EPDM、PTFE、UHMW、PETの成膜前後で水素ガス透過率を測定した結果を図7に示す。基材の水素ガス透過率はEPDM>PTFE>UHMW>PETとなった。いずれの基材においても成膜を行うことで水素ガス透過率は小さくなった。PETでは水素ガス透過率が2桁程度小さくなったが、PET以外の基材では1桁程度小さくなるに留まった。各基材の表面を観察したところ、PETは比較的平滑であったのに対し、他の基材はPETに比べて傷や凹凸が多く表面が粗いことがわかった。このことから、PET以外の基材では表面に均一な成膜ができておらずPETほどバリア性が向上しなかった可能性が考えられる。

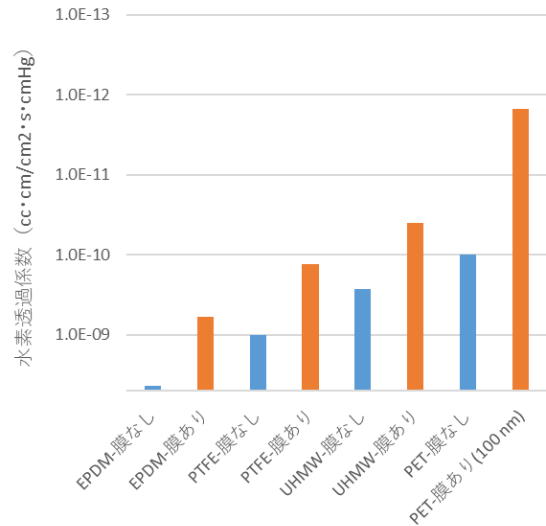


図7 RFスパッタ膜前後の樹脂基板(EPDM、PTFE、UHMW、PET)のガス透過率測定結果

成膜時間を変えてPETに成膜し、水素ガス透過率を行った結果を図8に示す。成膜時間1h、3h、6hに対して膜厚それぞれ30nm、100nm、200nm程度であった。また、PIの成膜前後での水素ガス透過率

測定の結果もあわせて図8に示す。PET 基材については、いずれの膜厚でも水素透過係数が $10E-12$ 台であり大きな違いは見られなかった。このことから nm オーダーの膜厚の変化は水素バリア性の大きく影響はしないことがわかった。また、PI では成膜前後で水素透過係数に変化は見られず、いずれも $10E-12$ であった。PET および PI の結果から、膜自体のバリア性能として水素透過係数 $10E-12$ 程度であり、PI への成膜で透過率が変化しなかったことが考えられる。

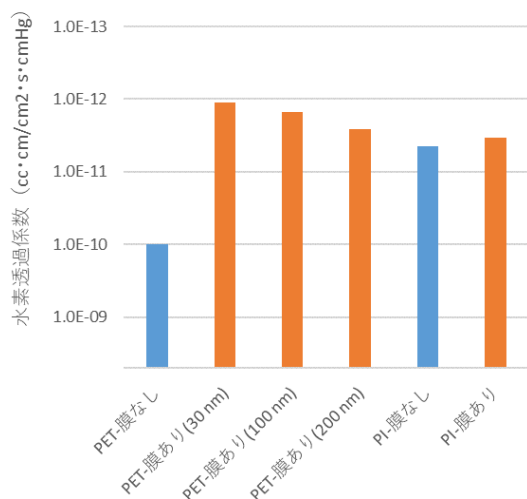


図8 RFスパッタ膜前後の樹脂基板（PET、PI）のガス透過率測定結果

4 まとめ

今年度研究でスパッタ法により成膜条件の異なるカーボン膜を作製し、摩擦係数の測定を行って機械特性の評価を行った。また、種々の樹脂材料に成膜を行い水素ガスバリア性について調査した。

スパッタ方法を変えることにより機械特性向上に適した成膜条件を確認できた。また、低バリア性の樹脂基材に成膜することで各基材の基材によらずバリア性を向上することができた。その際、基材の表面状態がバリア性能向上に影響することがわかった。

参考文献

- 1) 経済産業省：NEDO 水素エネルギー白書（2015）
- 2) 高橋良，土井迪子：日本ゴム協会誌，89-10，302-306（2016）
- 3) 木村太郎，野見山加寿子 他：福岡県工業技術センター 研究報告，13-16（2017）
- 4) 木村太郎，野見山加寿子 他：福岡県工業技術センター 研究報告，5-8（2020）
- 5) 熊谷正夫：DLC 技術資料（2014）
- 6) 中東孝浩：表面技術，53-11，715-720（2002）
- 7) 山田雄也，田中喜樹 他：滋賀県工業技術総合センター 研究報告，87-90（2021）