

カーボン薄膜を用いた金属材料の水素バリア性向上

(第二報)

山田 雄也*
YAMADA Yuya

要旨 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、水素含有量の定量評価に取り組んだ。また、CVD 法によるカーボン薄膜を作製し成膜条件を調査した。

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こるため、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)}。

これまでの研究で、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ってきた⁷⁻⁹⁾。樹脂材料等に 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した。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。そこで国際標準化に対応した評価にも取り組んだ。

これらの研究では樹脂材料を用いたバリア性評価でカーボン薄膜の有効性が確認できていたものの、金属材料を用いた評価はできていなかった。そこで本研究では金属材料に対してカーボン膜を成膜し、バリア性の評価を行うこととした。カーボン薄膜の作製手法についてもより優れた物性を有する薄膜作製条件を見出すために、これまで行っていたスパッタ法に加え CVD 法にも取り組むこととした。

昨年度は金属材料に水素を侵入させるための暴露環境の整備を進めた。暴露した試料については深さ分析により水素含有状態の評価を行った¹⁰⁾。今年度は水素含有量の定量評価に取り組んだ。また、CVD 法によりカーボン薄膜を作製し成膜条件を調査した。

2 実験方法

2.1 水素暴露試験

ステンレス板を設置した容器内に水素ガスをフローし水素暴露試験を行った。主な試験条件を表 1 に示す。

表 1 水素暴露条件

基板材質	ステンレス(SUS304)
基板サイズ	15 mm x 15mm x 1mmt
時間	24 h, 72 h
水素圧力	1 気圧

2.2 水素含有量の評価方法

2.1 で水素暴露したステンレス板の水素含有量を昇温脱離ガス分析装置(TDS)により評価した。参照試料として水素暴露をしていないステンレス板も併せて評価を行った。TDS にはアドバンス理工 TDS-M202R

* 無機材料係

特を用い、測定条件は昇温速度 500 °C/h、昇温時間 2 h とし、水素の脱離ガス量を測定した。

2.3 CVD 法によるカーボン薄膜の作製

プラズマ CVD 装置を用い、CH₄ ガスを導入して Si ウエハー上に薄膜を作製した。プラズマ CVD 装置には日本電子工業 JPC-750SE2 を用いた。装置概要を図 1 に、成膜条件を表 2 に示す。

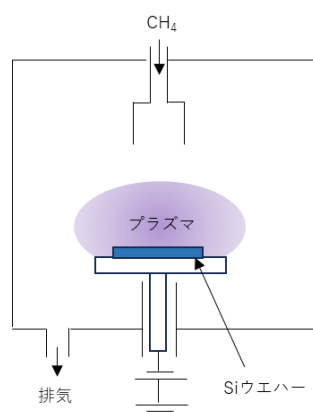


図 1 プラズマ CVD 装置の概要

表 2 成膜条件

基板	Si ウエハー
DC 出力	150 V ~ 450 V
成膜時間	1 h
CH ₄ 流量	100 sccm
槽内圧力	40 Pa、100 Pa、200 Pa

2.4 カーボン薄膜の評価方法

2.3 で Si ウエハー上に作製した薄膜の構造をラマン分光分析装置、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、光学顕微鏡により評価した。ラマン測定にはナノフォトン 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。FE-SEM は日立ハイテック Regulus8220 を用い、薄膜の断面を観察した。光学顕微鏡にはキーエンスデジタルマイクロスコープ VHX-6000SP を用い、薄膜の表面を観察した。

3 結果と考察

水素暴露前のステンレス板の水素含有量を把握するために TDS 測定を行った。測定後の試料中に水素が残留しているかを確認するために、同一試料を用いて再度測定を行った。それぞれの結果を図 2 に示す。図 2 から 1、2 回目いずれの測定においても温度が上昇するにつれてイオン電流値が上昇することが確認された。これは温度上昇に伴うベース圧の上昇によるものと思われる。これに加えて、1 回目の測定では 300 °C ~ 700 °C の範囲でブロードなピークが見られた。一方

で 2 回目の測定では見られなかった。同一試料で 3 回以上測定しても 2 回目の測定と同様の結果が得られている。これらのことから 1 回目の測定で見られたイオン電流値の上昇は水素の脱離によるものと考えられる。2 回目以降はこのような変化が見られないことから試料中の水素は 1 回目の測定ですべて脱離しており残留水素はないと判断した。

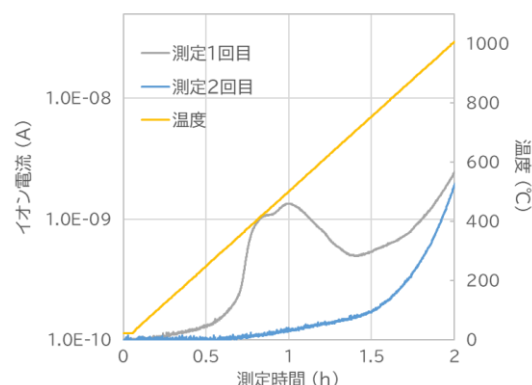


図 2 水素未暴露のステンレス板の TDS 測定結果

水素暴露前のステンレス板および水素暴露後のステンレス板の TDS 測定結果を図 3 に示す。図 3 から水素暴露前のステンレス板と同様、暴露時間 24 h、72 h のステンレス板においても 300 °C 付近からイオン電流値の上昇が見られ、暴露時間が長いほど高温まで上昇が続いた。これは暴露時間が長いほどステンレス板からの水素脱離量が多いことを示している。このことから水素暴露試験によりステンレス板に水素が侵入し、暴露時間の増加に伴い水素含有量が増加すると考えられる。

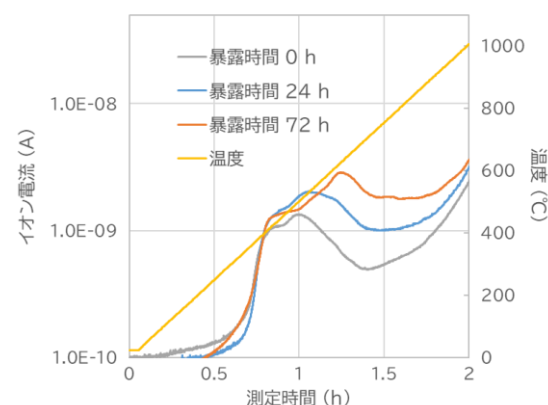


図 3 水素暴露前後のステンレス板の TDS 測定結果

TDS の測定結果から得られたステンレス板の水素含有量を図 4 に示す。暴露時間 0 h、24 h、72 h の水素含有量はそれぞれ 0.19 ppm、0.44 ppm、0.65 ppm であった。この結果から暴露時間による水素含有量の増加を定量的に確認することができ、水素含有量が 3 倍以上となることがわかった。

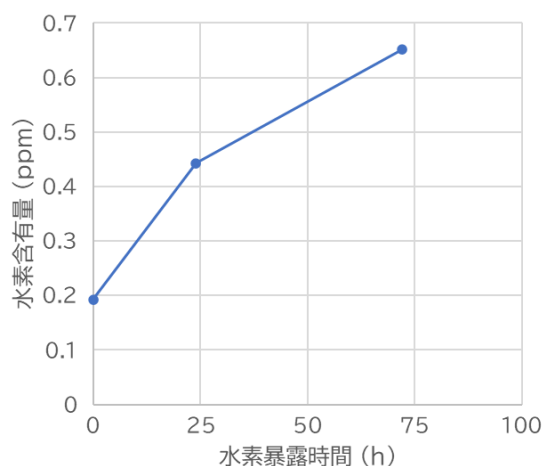


図4 水素暴露時間と水素含有量の関係

CVD 法により作製したカーボン薄膜の一例として、出力 400 V、槽内圧力 40 Pa で作製したカーボン薄膜断面の SEM 観察結果を図5に示す。Si ウエハー上に厚みがナノメートルオーダーの緻密で平滑な膜が形成されていることが確認できた。

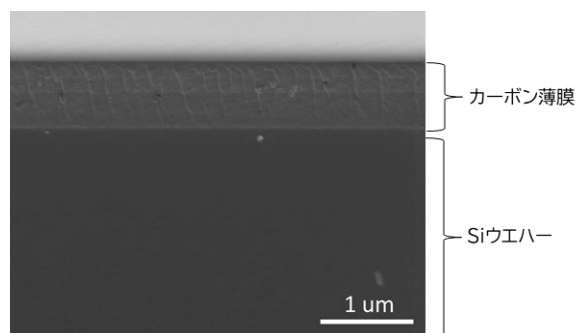


図5 カーボン薄膜断面の SEM 画像

カーボン薄膜のラマンスペクトルを図6に示す。 1360 cm^{-1} (D バンド)、 1560 cm^{-1} (G バンド) 付近にブロードな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。

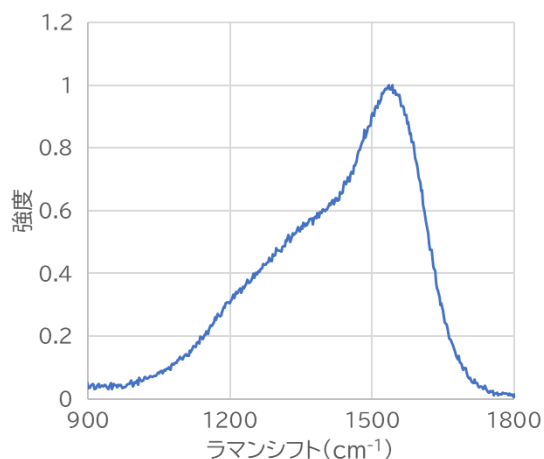


図6 カーボン薄膜のラマンスペクトル

カーボン薄膜作製時の槽内圧力による成膜への影響を調査するために圧力を 40 Pa、100 Pa、200 Pa とし成膜を行った。各圧力条件で作製したカーボン薄膜表面の光学顕微鏡画像を図7に示す。いずれの条件でも膜表面に付着物の存在が確認された。CVD 法によるカーボン薄膜の作製時に粒子状の付着物が生成し、生成量は圧力条件に依存することが知られている¹¹⁾。図7に見られる付着物も圧力によって生成状態が異なっていることから同様の生成物と考えられる。今回の成膜条件においては 40 Pa、100 Pa では生成物の大きさや量に大きな差はなかったが、200 Pa では増大することが確認できた。このような付着物の生成はカーボン薄膜の性能低下につながる可能性があるため、低い圧力での成膜が望ましいと思われる。

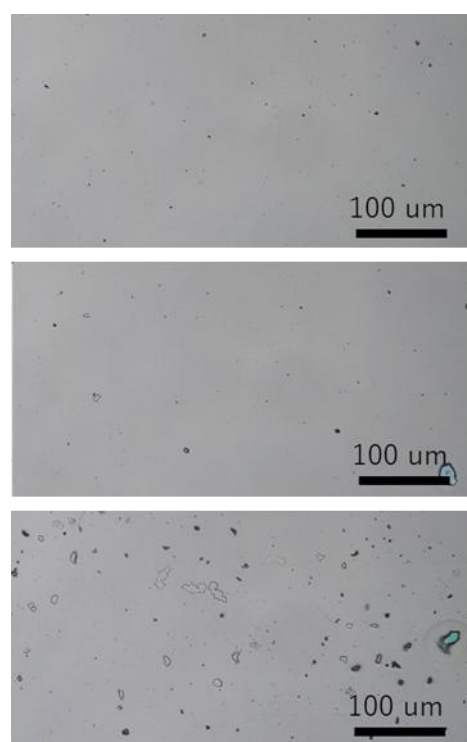


図7 槽内圧力を（上）40 Pa、（中）100 Pa、（下）200 Pa とし作製したカーボン薄膜表面の光学顕微鏡画像

槽内圧力 40 Pa で出力を変えて成膜したカーボン薄膜の膜厚と、成膜時の基板温度を計測し出力との関係を調査した。結果を図8、9に示す。図8から、出力を大きくすることで膜厚も大きくなり、成膜速度は $650\text{ nm/h} \sim 850\text{ nm/h}$ 程度で制御できることがわかった。また、図9から出力を大きくすると成膜時の基板温度が上昇することがわかった。基板温度はカーボン薄膜の構造や物性に影響する可能性があり、各出力で作製したカーボン薄膜の構造や物性はそれぞれ異なることが予想される。したがって、より優れた物性を有する

カーボン薄膜を作製するためには、出力条件の異なる膜の評価を詳細に行う必要であると考えられる。

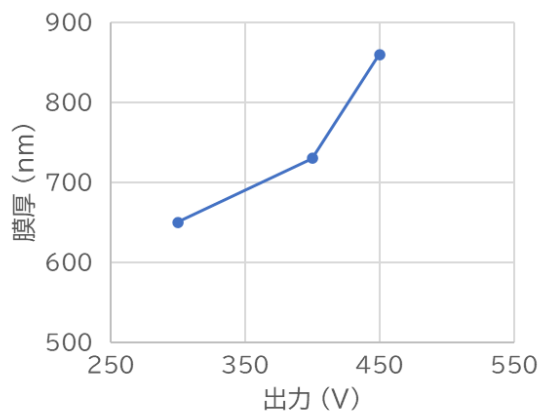


図8 成膜時の DC 出力と膜厚の関係

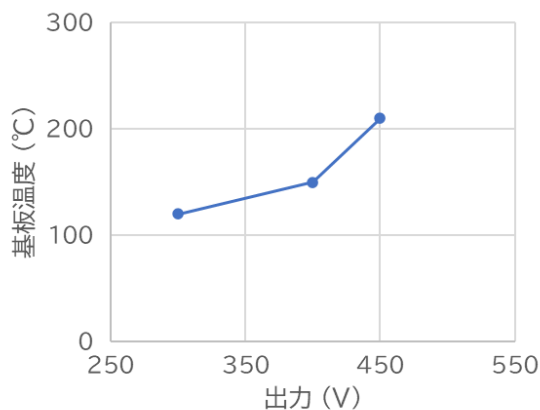


図9 成膜時の DC 出力と基板温度の関係

4 まとめ

今年度研究では TDS による水素含有量の定量評価に取り組んだ。また、CVD 法によりカーボン薄膜を作製し成膜条件を調査した。

暴露時間を変えて水素含有量を変化させたステンレス板を TDS で測定することにより暴露時間による水素含有量の増加を定量的に確認することができた。また、少なくとも水素含有量が 3 倍以上となることがわかった。

CVD 法により Si ウエハー上にアモルファス状態のカーボン薄膜を作製することができた。成膜時には粒状の付着物が生成し、槽内圧力が高くなると付着物の生成量が多くなることがわかった。成膜時の出力によって膜厚と基板温度が変化することが確認できた。

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）
- 8) 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，91-94（2022）
- 9) 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（2023）
- 10) 山田雄也：滋賀県工業技術総合センター 研究報告（2024）
- 11) 筒本隆博，山本晃 他：広島県西部工業技術センター 研究報告，49（2006）