

# リモート式大気圧プラズマ CVD 法による UV 遮蔽機能を持つ酸化チタン薄膜の生成

執筆者 遠藤 颯\*<sup>1</sup>

## 要 旨

この研究は、自動車用内外装部品に使用されるポリカーボネート(PC)やポリプロピレン(PP)の UV 耐性向上を目的としている。従来の有機系 UV 吸収剤は、安全性やコスト面で課題があり、代替技術が求められていた。そこで、本研究では、化学蒸着(CVD)、具体的には大気圧プラズマ CVD (AP-PE-CVD)を用いて酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)薄膜を成膜した。リモート式 AP-PE-CVD 技術を使用するこの革新的なアプローチは、複雑な表面や 3D オブジェクトへのコーティングを可能にする。

生成された酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、20%以上のチタンを含み、310 nm 波長で 14.5%の UV 透過率を示し、372 nm よりも短い波長域で効果的な UV 遮蔽機能を発揮する。また、この技術は、キャリアガスとしてアルゴンを用いて常温常圧状態で成膜が可能であるため、環境に優しく、大量生産に適している。この研究成果は、今後さまざまなプラスチック部品への応用が期待される。本稿ではこの開発内容について報告する。

## 1. 大気圧プラズマ CVD 工法の概要

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)薄膜を生成するためのリモート式大気圧プラズマ成膜装置を(図-1)に示す。すべての手順は室温および大気圧環境下で行った。キャリアガスとしてアルゴンガス(Ar)を使用し、その流速を 20L/min または 12.5L/min に設定した。アルゴンガスは、アルミナ誘電体層で被覆された平行平板電極間を通過し、プラズマ励起されながら基板方向に流れる。この際、電極の過熱を防ぐために、水冷方式で電極を冷却できるようにした。

TiO<sub>2</sub> 薄膜の成膜には、オルトチタン酸テトライソプロピル (Ti {OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})<sub>4</sub>, TTIP)と酸素(O<sub>2</sub>)を原料ガスとして組み合わせた。これらのガスの流速は、TTIP が 0.2g/min、酸素は 0 または 300mL/min と設定した。原料ガスは、圧送のために Ar ガス 3L/min と混合され、電極下に配置されたパイプ(原料ガス管)を通して供給される。

パルス電源システムは、±11.5kV のピーク電圧、パル

ス繰り返し周波数 30kHz、パルス持続時間 3 μs で設定した。基板は電極に対して垂直に配置したプレート上に設置し、基板と原料ガス管の間を 9mm に保ちながら、プレートを一定速度で移動させることで、試料表面全体に均一な TiO<sub>2</sub> 薄膜を成膜することができた。

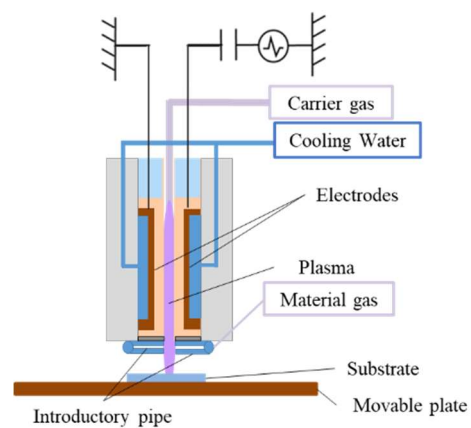


図-1 大気圧プラズマ CVD 装置

\*<sup>1</sup> R&D 本部 R&D 統括部 MBR 推進 Gr.

## 2. 実験方法

### 2-1 試験品の準備

本研究では、製作した薄膜の UV 遮蔽効果を評価するため、25mm×25mm、厚さ 1mm の石英ガラスを準備した。

### 2-2 薄膜評価

X 線光電子分光法(XPS, JEOL 社 JPS-9010TR)を用いて、薄膜内のチタン(Ti)濃度を測定した。この測定により、薄膜内の元素組成を定量化し、UV 遮蔽能力との相関を確認した。

次に紫外線分光光度計(JASCO Corporation、V-670)を使用して、200~800nm の波長範囲(紫外線~可視光)の透過率測定を行い、特に波長 310nm での透過率に注目した。これは 310nm での UV 透過率がポリカーボネート材料の UV 劣化に密接に関連しているため、UV 劣化に対する薄膜の保護性能を評価するための重要な指標となる。

また、表面形態の観察には走査電子顕微鏡(SEM, FEI.org, Inspect F50)を使用した。

## 3. 結果と考察

### 3-1 成膜条件の検証結果

最初に、成膜条件の中でキャリアガスの流量を最適化するため、キャリアガスの流量を変化させながら成膜実験を行い、それぞれの条件で成膜した薄膜を XPS で測定した。特に、TiO<sub>2</sub> 薄膜中の Ti と O 原子の含有量に着目した。流量 20 L/min を基準として、2.5L/min ずつ変化させながら、安定的にプラズマ放電が行える範囲で成膜を行った。その結果、Ar 流量が 12.5L/min の時、Ti と O の含有量を合わせると 76.5%に達した。したがって、キャリアガス Ar の最適流量は 12.5L/min であることが分かった。(図-2)

次に、キャリアガス Ar の流量を 12.5L/min に固定し、酸素流量を 0mL/min から 400mL/min まで 100mL/min ずつ増加させ、最適な酸素流量を検証した。その結果、酸素流量 400mL/min で、成膜後の試料は白色の外観を示した。外観に異常がない中で、最大の Ti と O

含有量を示したのは酸素流量 300mL/min の時で、その含有量は 77.7%であった。したがって、最適な酸素流量は 300mL/min であることが分かった。(図-3)

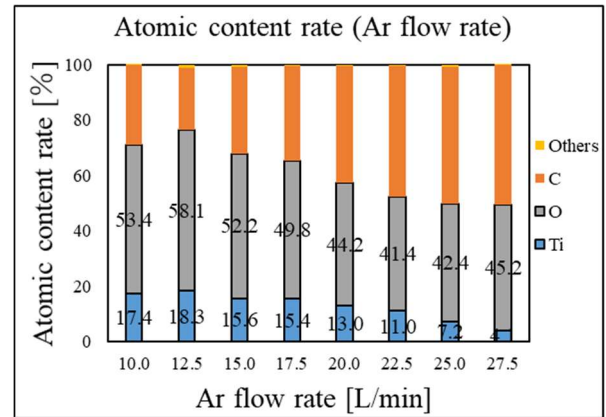


図-2 元素含有量

(酸素流量 0mL/min で Ar 流量を変化させた場合)

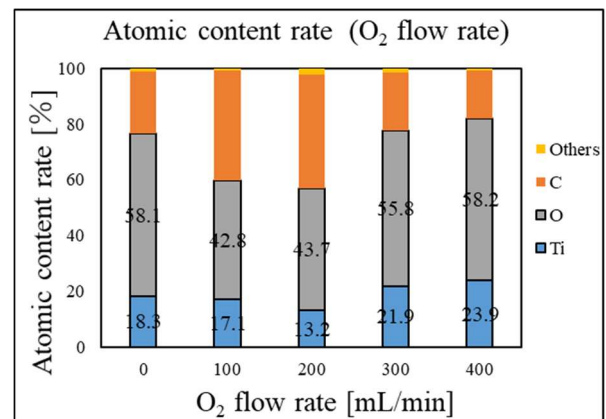


図-3 元素含有量

(Ar 流量 12.5L/min で酸素流量を変化させた場合)

### 3-2 UV 透過率の測定結果

次に、各成膜条件下での薄膜の評価結果(表-1)、SEM 顕微鏡写真(図-4)、および波長と透過率の関係(図-5)を示す。

キャリアガス Ar 流量が 20L/min、酸素流量が 0 mL/min の試料 A は、粒子の量が少ない表面状態を示した(図-4)。また、透過率測定結果では、波長 340nm から紫外線遮断性能を発揮し始め、波長 310nm では約 48.0%、波長 200nm では約 20%の透過率を示した(図-5)。

対照的に、キャリアガス Ar 流量を 12.5L/min に低減して成膜した試料 B は、大きな粒子が多数存在し

(図-4)、波長 310nm で 41.9%の透過率を示した。この紫外線遮断性能は波長 362nm で始まり、波長 200nm での透過率はわずか 3%であった(図-5)。

さらに、試料 C は酸素流量を 300mL/min 添加した結果、微細なメッシュ構造を示し(図-4)、波長 310nm で 14.5%の透過率を示した。さらに、紫外線遮断性能は波長 372nm で発揮し始め、波長 200nm ではわずか 3%の透過率であった(図-5)。

これらの結果から、紫外線遮断性能の発現は、試料表面上の酸化チタンが微細メッシュ構造を形成することにより、UV が拡散反射されるためであると考えられる。

最終的に、Ar ガスを用いたリモート式 AP-PE-CVD 法で、約 20%のチタンを含む約 320nm 厚の薄膜を成膜した。この薄膜は、可視光(約 360nm より長い波長)を透過し、可視性を確保しながら紫外線を遮断する光学特性を示した。

表-1 TiO<sub>2</sub> 薄膜の測定パラメータ

	Carrier gas flow rate [L/min]	O <sub>2</sub> flow rate [mL/min]	Thickness [nm]	Element content [%]		
				Ti	O	Ti+O
A	20.0	0	119	13.0	44.1	57.1
B	12.5	0	242	18.3	58.2	76.5
C	12.5	300	319	21.9	55.8	77.7

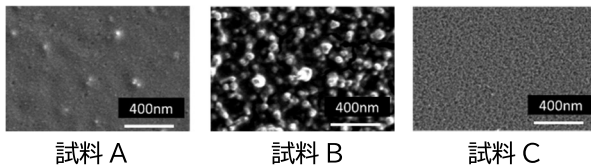


図-4 TiO<sub>2</sub> 薄膜の SEM 画像

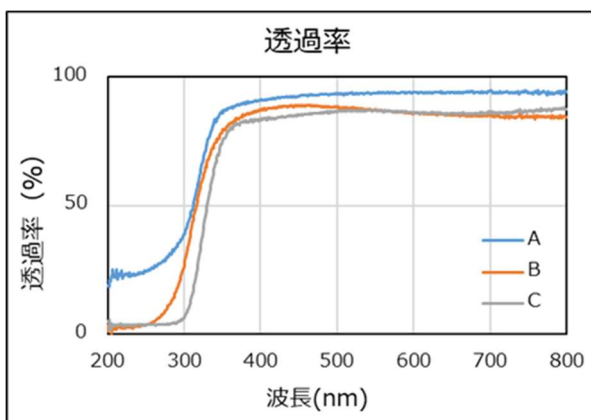


図-5 波長ごとの透過率

### 3-3 まとめ

TiO<sub>2</sub> 薄膜は、従来、数百度を超える温度や低圧下で成膜されており、プラスチックなどの低耐熱性基板に成膜することは困難であった。しかし、今回の技術では、室温(25℃)での成膜が可能となり、基板への熱ダメージをほとんど与えることなく、プラスチックなどの低耐熱性基板にも酸化チタン薄膜を成膜できるようになった。

さらに、従来の方法では、成膜を行うために試料をチャンバー内に配置し、低圧または真空の減圧状態にする必要があった。このため、生産コストの増加や試料のサイズ・形状に制限が生じていた。一方、当社の技術は、減圧状態やチャンバーを使用せず、さまざまな形状の基板にも対応できるため、柔軟な製造が可能となる。また、従来は希少で高価なヘリウム(He)をキャリアガスとして使用していたが、今回の技術では、より安価で入手しやすい Ar を使用することができる。これにより、コスト削減と製造の実現性が大きく向上する。

## 4. 結論

AP-PE-CVD プロセスを用いて、石英ガラス基板上に TiO<sub>2</sub> 薄膜を成膜することに成功した。今回、TTIP と酸素(O<sub>2</sub>)を原料ガスとして使用し、Ar プラズマをキャリアガスとして活用した。成膜された薄膜は、チタン含有量が 20%を超え、非常に微細なメッシュ状の表面構造を持っていた。この薄膜は、372nm で紫外線遮断性能を発揮し始め、310nm では透過率が 14.5%、200nm ではわずか 3%となった。

この技術は、常温・常圧で成膜を行い、キャリアガスにアルゴンを使用するため、大量生産に適している。今後は、この薄膜をさまざまな材料上に成膜することで、紫外線に弱い材料の用途を広げることを目指している。

最後に、本研究は慶應義塾大学との共同研究であり、ご協力いただいた皆様に心より感謝申し上げます。