

卒業研究報告

題目

DLC 薄膜の水素ガス遮断性評価と
球体への成膜

指導教員

八田 章光 助教授

報告者

学籍番号 : 1030222

氏名 : 松久治可

平成 15 年 1 月 27 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第1章	序論	1
第2章	高周波プラズマ CVD 装置の製作	3
2.1	はじめに	3
2.2	球体への成膜方法	3
2.3	RF 導入部分の設計	6
2.4	整合回路	8
2.4.1	RF 導入部の同軸インピーダンス	9
2.4.2	整合回路の調整	9
2.4.3	セルフバイアス測定回路作製	10
2.5	まとめ	12
第3章	真空排気に関する検討	13
3.1	粘性流と分子流のコンダクタンス	13
3.2	Knudsen の式	14
3.3	ロータリーポンプ排気系のコンダクタンス計算	15
3.4	ターボ分子ポンプ排気系のコンダクタンス計算	16
3.5	B-A 真空計による圧力測定	17
3.6	到達圧力からリーク量の見積もり	18
第4章	DLC 薄膜の水素ガス遮断性評価	20
4.1	PET ボトル固定用治具	20
4.2	減圧型 PET ボトルでの水素ガス透過量測定	23
4.2.1	実験手順	23
4.2.2	実験結果	24
4.3	加圧型 PET ボトルでの水素ガス透過量測定	26
4.3.1	実験手順	27
4.3.2	実験結果	27
4.4	まとめ・考察	29

第 5 章 球体への DLC 成膜	30
5.1 可傾 RF 導入治具の耐真空性	30
5.2 球体への DLC 薄膜成膜	30
5.2.1 実験手順と評価方法	30
5.2.2 成膜	31
5.2.3 結果	31
5.3 考察	32
第 6 章 結論	34
謝辞	35
参考文献	36
付 録 A RF 導入部 CAD 設計図	38
付 録 B 使用装置一覧	49

第1章 序論

21世紀を迎えた我々人類は、地球温暖化など重大な環境問題に直面している。現在、エネルギーの要となっている石油の全世界埋蔵量は、さらに技術開発を続けることを前提としても、およそ50年で底をつくと言われている。移動手段として欠かせない自動車のエネルギーであるガソリンは、この石油から精製されているため、自動車を使い続けるためには新たなエネルギー源を準備しなければならない。天然ガスを利用する自動車も開発されているが、この埋蔵量もおよそ60有余年で尽きてしまう。

そこで、開発が急ピッチで進められているものに電気自動車がある。電気自動車は電気をエネルギーとして走行できる自動車であり、発電方法によっては、環境面で非常に有効である。この電気自動車を初めとして、あらゆる電気製品に応用することが出来る次世代エネルギーとして脚光を浴びているのが、水素をエネルギー源とする『燃料電池』である。燃料電池は、発電過程において水しか排出しない超クリーンエネルギーであり、未来のエネルギー技術になることは間違いないだろうと言われている。地球上には水素を含む物質が非常に多い——すなわち、水素をエネルギーのために取り出す方法は多種多様であり、将来的な安定供給を考えても非常に有望である。

しかしながら、燃料電池を実用化するためには、いくつかの問題を解決しなくてはならない。本研究では、水素を取り扱うための材料技術に注目し、特に水素の拡散を遮断する薄膜材料としてダイヤモンドライクカーボン膜を検討した。

水素を燃料電池として用いるためには、水素を貯蔵しなくてはならないが、水素分子は極めて小さいために、容器に蓄えてもリークしてしまう問題がある。また、仮に水素を蓄えられる様になったとしても、材料の水素脆性の問題がある。水素脆性とは、金属に水素分子が浸透して金属の結合力が弱まり、亀裂が入るなど機械的強度が低下する現象である。

これらの問題を解決する方法として、水素ガス遮断性の良い薄膜を、水素を蓄える容器や、水素が触れる可能性のある金属部分にコーティングする方法が考えられる。

近年、DLC(Diamond Like Carbon) 薄膜をコーティングした飲料用ペットボトル

やガラス瓶が実用化され始めている。DLC 薄膜は特徴の一つとして優れたガス遮断性を示し、飲料容器の内壁にコーティングすることにより、酸素ガス遮断性が 5 倍から 30 倍程度良くなると言われている。

DLC は一般に、平滑性、優れた潤滑性、高硬度、耐焼き付き性、耐摩耗性などの特徴を有する。DLC 薄膜を球体に成膜することが出来れば、ベアリング用球として有望であり、また DLC 薄膜の水素ガス遮断性が良ければ、水素脆性防止の観点から見て、材料の高圧水素ガスを取り扱うシステムにおけるしゅう動部材として価値のある技術となり得る。

本研究では、ガス遮断性が良いとされている DLC 薄膜を用いて、水素ガス遮断性を評価する。また、球体への DLC 成膜を行い、均一な成膜を行う上での問題点を検討する。

第 2 章では、本研究で使用するために製作した高周波プラズマ CVD 装置と、球体への成膜方法について述べる。第 3 章では、真空の扱い方について記す。第 4 章では、PET ボトルを使った DLC 薄膜の水素ガス遮断性評価について述べ、第 5 章で球体への成膜実験について記す。第 6 章では、本研究に対する考察と結論を述べる。

第2章 高周波プラズマCVD装置の製作

DLC 薄膜を成膜するために、高周波プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition) 装置を製作した。本章では、本研究に用いた高周波プラズマ CVD 装置の製作について述べる。

2.1 はじめに

高周波プラズマ CVD 法は、13.56MHz の高周波と反応ガスを用いた、化学気相堆積法である [1][2]。DLC を成膜する場合には、真空チャンバー内にメタン (CH_4) やベンゼン (C_6H_6) など炭素を含有する気体を反応ガスとして導入し、高周波を印可することでプラズマを発生させ、炭素を堆積成長させる。

図 2.1 に本研究に用いた高周波プラズマ CVD 装置の外観を示す。図 2.2 で示しているのが、本研究に用いた既存の真空チャンバー本体である。長さ約 250mm、直径約 150mm の円筒を横に倒した形状で、両端に JIS 規格フランジ (JIS B 2290)VG150 が取り付けられており、O リングを用いて VF150 フランジを取り付けることができる。図 2.3 で示す上面には VG100 が取り付けられており、VF100 フランジに接続できる。これらのフランジ計 3 枚には、それぞれ中央に真空継手 40KF と、覗き窓が 2 箇所備わっている [3]。

鉄製の穴あきアングルを組んで架台を製作し、真空チャンバーの組み立てと、ターボポンプ、オイルロータリーポンプなどの取り付けを行った。DLC を成膜するためには、プラズマを発生させるための高周波を導入する仕組みが必要となり、その設計・製作を行った。

2.2 球体への成膜方法

例えば高周波プラズマ CVD 装置でシリコンウェハに DLC を成膜する場合、一般にはサンプル台上にウェハ片を固定し、成膜を行う。このとき、サンプル台と接触している面には、成膜を行うことが出来ない。このように、重力が働いている空間

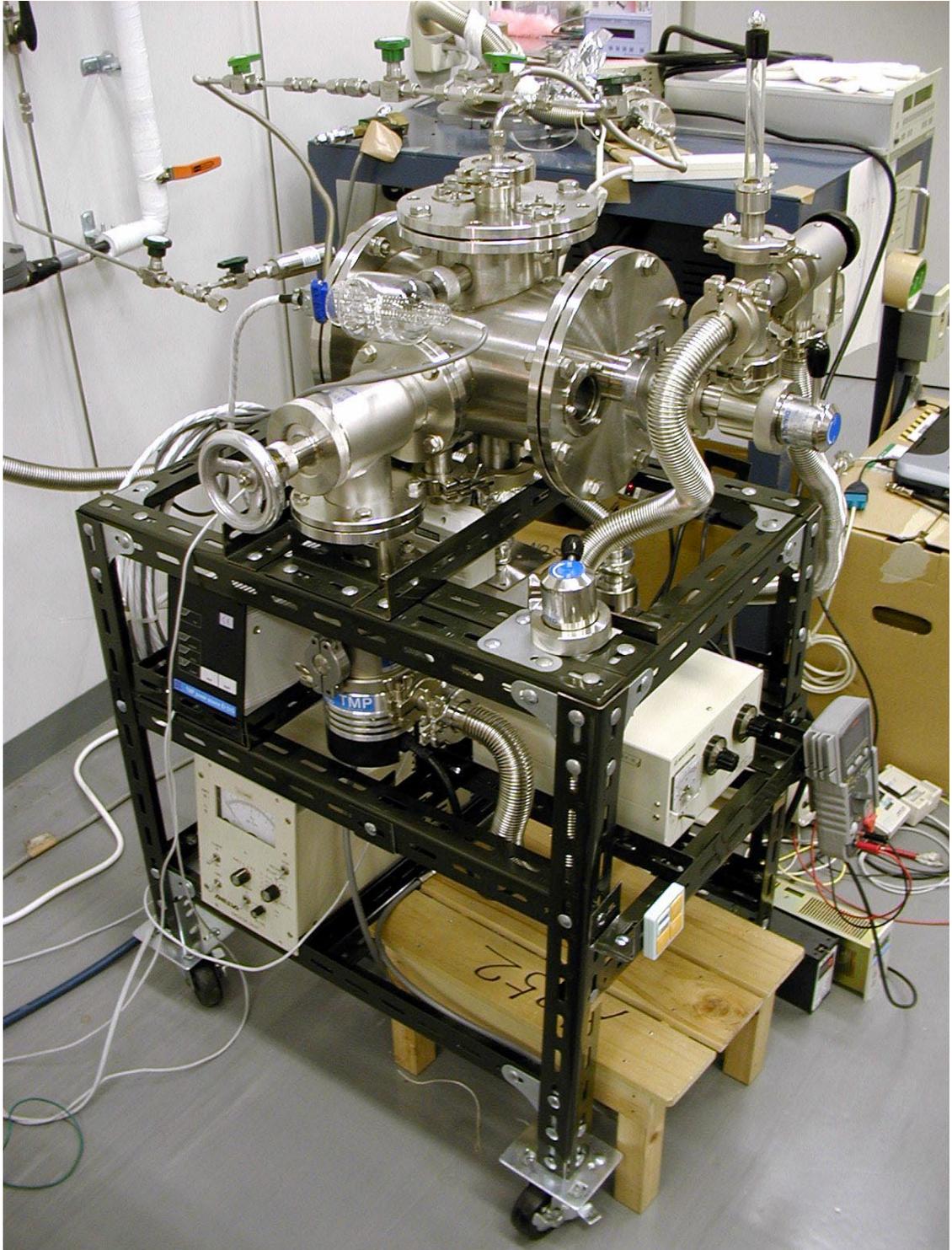


図 2.1: 製作した高周波プラズマ CVD 装置外観



図 2.2: 高周波プラズマ CVD 装置 (後)

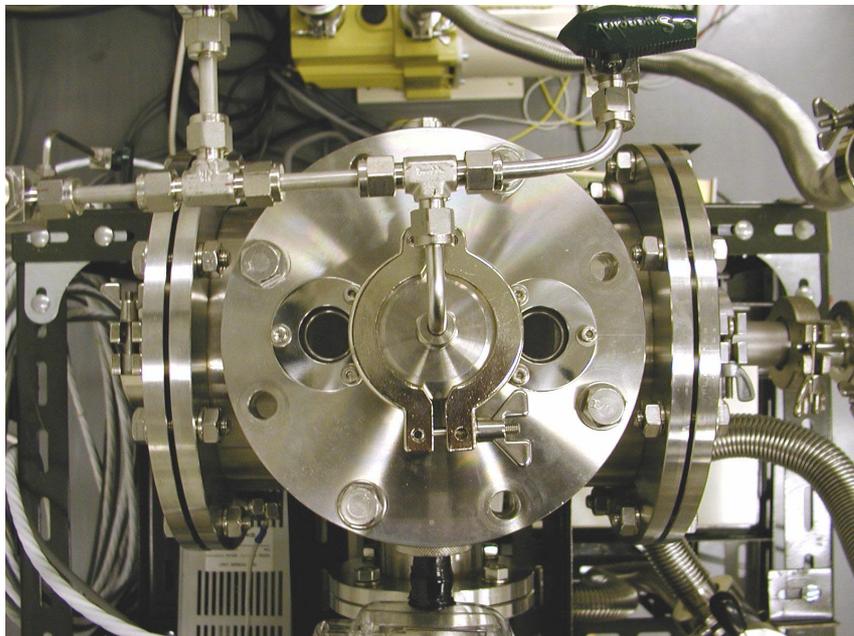


図 2.3: 高周波プラズマ CVD 装置 (上)

では、あらゆる物体は別の物体と接触していなければ安定がとれず、表面全面が空間に露出している状態を作り出すのは難しい。このことから、球体全面に DLC を成膜することは極めて困難であるということが分かる。

球体に成膜する方法を考える。従来通り、サンプルをサンプル台と固定するのであれば、球体が固定できる治具を作り、例えば上半球と下半球を 2 回に分けて成膜すれば、成膜は可能であるかもしれない。しかし、上半球と下半球で成膜条件が変化することは避けられず、理想的な均一膜を成膜することは極めて難しいと考えられる。

そこで、発想を転換し、サンプルを固定せずに成膜する方法を考えた。球体が球体であるが故に、わずかに傾きを与えるだけで、重力の力を受けて転がり運動を始める。サンプル台は皿状に設計し、縁にはサンプル球が落下しない程度に壁を作る。球体を皿状のサンプル台上で転がしながら成膜するのである。



図 2.4: サンプル台の傾斜

2.3 RF 導入部分の設計

本研究で用いた高周波プラズマ CVD 法は、13.56MHz の高周波を成膜したいサンプル側に加えてアース (=真空チャンバー) 側との間で放電を起こし、反応ガスを活

性化させてプラズマを発生させる。この高周波電源を使った方法は、絶縁物にも成膜出来るという特徴がある。

元来、真空機器を真空チャンバーに接続するポートやクランプフランジなどは、接続機器がガタつかないように固定している。RF 導入部分も例外ではなく、一般的な高周波プラズマ CVD 装置はサンプルがガタつかぬように、遊びを極力減らして設計されている場合が多い。しかし、真空を O リングで止めているので、導入部分に対し軸方向への傾きが起こったとしても、O リングの柔軟性を考慮すれば、真空を保っていられるのではないかと考えた。このような考案を元に設計し完成したのが、図 2.5 である。真空チャンバー下部に真空継手 40KF があり、ここから RF 導入治具を差し込む。



図 2.5: RF 導入部分外観 (真空チャンバー下部)

図 2.6 が、同軸部分の断面図である。同軸部分が真空チャンバーに対して垂直に差し込まれている状態では、同軸部分に接触しているのは O リングのみである。この O リングは、出来るだけ断面積が大きい方がたわみを吸収しやすいので都合が良く、JIS 規格の中でもっとも太い V24(JIS B 2401-V) を使用している。

設計は、CAD を用いて同軸部分を傾け、接触部分を削り落としていくように進めていった。

この図面を注視してみると、傾ける角度のボトルネックとなっているのは、真空チャンバー、O リングが真空チャンバー内に吸い込まれないようにするための突起、O リング押さえ、O リング押さえを締め付けるネジの開口部、の 4 点であることが分かる。詳細な部品図は付録 A に掲載してある。設計時点で真空チャンバーは既存のものであり、他の部分でクリアランスをどれだけ取ろうとも、真空チャンバーで制限される角度が限界である。傾ける軸となる点は、同軸部分を支える O リングのラインなので、この O リングを出来るだけチャンバー内部に近い位置に置けるよう

に設計し、可傾角度を稼いだ。これにより、中心軸から最大6度の傾斜が得られた。

つぎに、同軸部分を6度傾けても接触しないOリング押さえと、Oリング押さえを締め付けるネジの設計を行った。CADを使用して図面を描くことで、クリアランスを保つ寸法を正確に算出することが出来た [4]。なお、同軸部分の寸法は、後述のように特性インピーダンスを考慮して設計した。

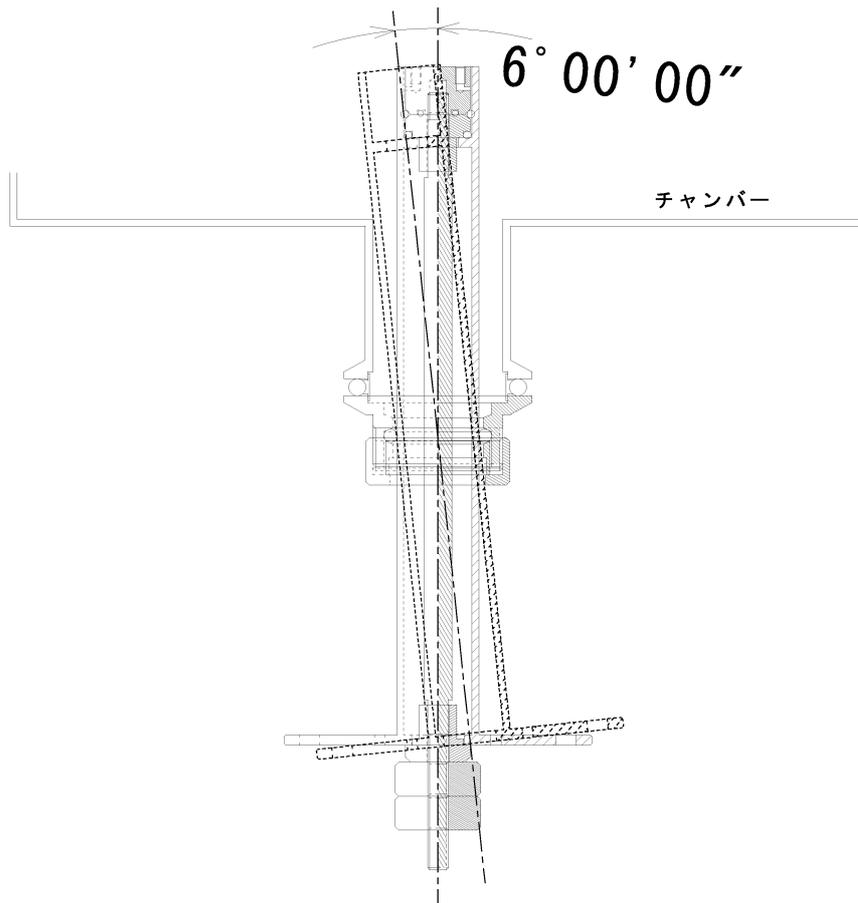


図 2.6: RF 導入部分断面図

2.4 整合回路

高周波を用いてプラズマを発生させるときに必要なのが整合回路である。高周波を出力する電源は、ある特定の特性インピーダンスになったときに、もっとも効率よく電力が加えられるようになっている。一般的には特性インピーダンスが $50[\Omega]$ になるように設計されている場合が多く、この特性インピーダンスに出来るだけ近くなるように RF 導入治具の同軸部分を設計した。

計算の説明の前に、まず特性インピーダンスについて述べる。例えば、特性インピーダンスが $50[\Omega]$ の同軸ケーブルとは、そのケーブルを無限長にしたときの手元から見たインピーダンスのことである。この同軸ケーブルの手元から高周波電源を用いて高周波を入力した場合、先が無限長であるから反射波は発生しない。現実的に無限長のケーブルは存在しないので、この同軸ケーブルを適当に準備し、片方の末端の内側導体と外側のシールド線を、 $50[\Omega]$ の抵抗で短絡(ターミネート)する。手元から見た特性インピーダンスは $50 \pm 0j[\Omega]$ に変わらないので、ケーブルは無限長と見なせ、反射波は発生しない。このとき、末端に接続した $50[\Omega]$ の抵抗で、全入力電力が消費されることになる。

実際のプラズマのインピーダンスは、容量性放電のためコンデンサ成分を含み $X - Yj[\Omega]$ となるので、反射波が発生しないように虚数部を取り除くことになる。これを整合回路で行うのであるが、調整範囲の限界があるため、設計段階で出来るだけ電源が推奨する特性インピーダンスに近くなるように設計しておく必要がある。一般の高周波電源は $50[\Omega]$ で最適化されているため、本研究でもこのように設計した。

2.4.1 RF 導入部の同軸インピーダンス

同軸部の特性インピーダンスを $Z_0[\Omega]$ とすると、

$$Z_0 = 138 \times \log \frac{(\text{外側導体の内径})}{(\text{内側導体の外径})} \quad (2.1)$$

で、近似される。設計した同軸部は、内径導体の外径が $8[\text{mm}]$ 、外側導体の内径が $20[\text{mm}]$ である。これより、特性インピーダンスを計算すると、約 $55[\Omega]$ となる [5]。

当初は、電源の特性インピーダンスに近い値になるように設計を行ったが、これは電源と整合回路の間を接続する際に有効となる考え方である。しかし、設計を行った同軸部を使用するのは整合回路よりも負荷側であり、かつ、実際に使用した整合回路は、負荷側の特性インピーダンスが大きい場合 ($100 \sim 1000\Omega$) に最適化して作られた、高インピーダンス仕様のものであった。したがって、これに合わせて高インピーダンスで同軸部を設計すべきであった。

2.4.2 整合回路の調整

既存の整合回路を使って、入力電力を効率良くプラズマ放電に用いることができるかどうかの確認を行った。ここでの効率とは、入力電力に対して、反射電力をいかに押さえるか、という意味である。入力電力と反射電力の測定は、既存の電源回路と整合回路に備え付けのモニタを使用した。結果、反射電力を完全に 0 にするこ

とができなかったため、既存の整合回路のパラメータ変更を行った。図 2.7 に整合回路を示す。

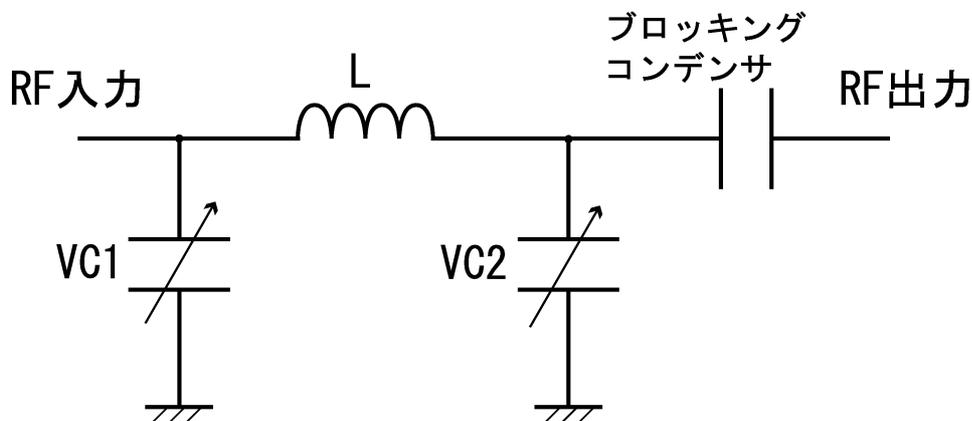


図 2.7: 整合回路

調整前の整合回路では、図 2.7 中に示している可変コンデンサ VC2 を小さくすると反射電力が減少するものの、VC2 の値を 0 にしても、反射電力が完全に 0 にはならなかった。これは、負荷側のコンデンサ容量が大きく、整合回路の調整範囲を超えている可能性が高いと考えられる。可変コンデンサ VC2 の容量を負の値にすることは不可能なので、図 2.7 中に示している固定コイル L の自己インダクタンスが減るように、既存の固定コイル L の全長を短くする改良を行った。固定コイル L の自己インダクタンスを減らすことで、可変コンデンサ VC2 の調整範囲内で反射電力を 0 にすることが可能となり、効率よく電力を加えられるようになった。

2.4.3 セルフバイアス測定回路作製

高周波を入力しプラズマを発生させた場合、電力を入力しているサンプル台にセルフバイアスがかかる。このセルフバイアスの値によって、DLC 薄膜の性質は大きく変化する。既存の整合回路に、セルフバイアスを測定する回路が無かったので回路の設計と取り付けを行った。

製作した回路図を図 2.8 に示す。セルフバイアスとは、高周波を入力しているサンプル台と接地点間の電位差から、交流成分を取り除いた直流成分のことである。セルフバイアス測定回路は、この交流成分を取り除くローパスフィルタ回路のことである。整合回路の出力側には、ブロッキングコンデンサと呼ばれるコンデンサが取り付けられている。このコンデンサは、プラズマから帰還してきた直流成分が、整合回路に進入して破損するのを防ぐために取り付けられている。この回路では、直

交流成分を測定したいので、ブロッキングコンデンサよりも負荷側（プラズマ側）に測定回路を組み込む必要がある。また、セルフバイアスの電圧は、一般的に数百 [V] の高電圧となる。安全のために分圧回路も組み込んだ。3.3[MΩ] を直列に 3 個、計 9.9[MΩ] と、1.2[MΩ] を用いて分圧を行い、テスターの内部抵抗 10[MΩ] を考慮に入れて、実値のほぼ 1/10 の値がテスターで読めるようにした。交流成分のフィルタには、500[pF] のコンデンサで、高電圧に耐えるように耐圧の高いものを使用した。

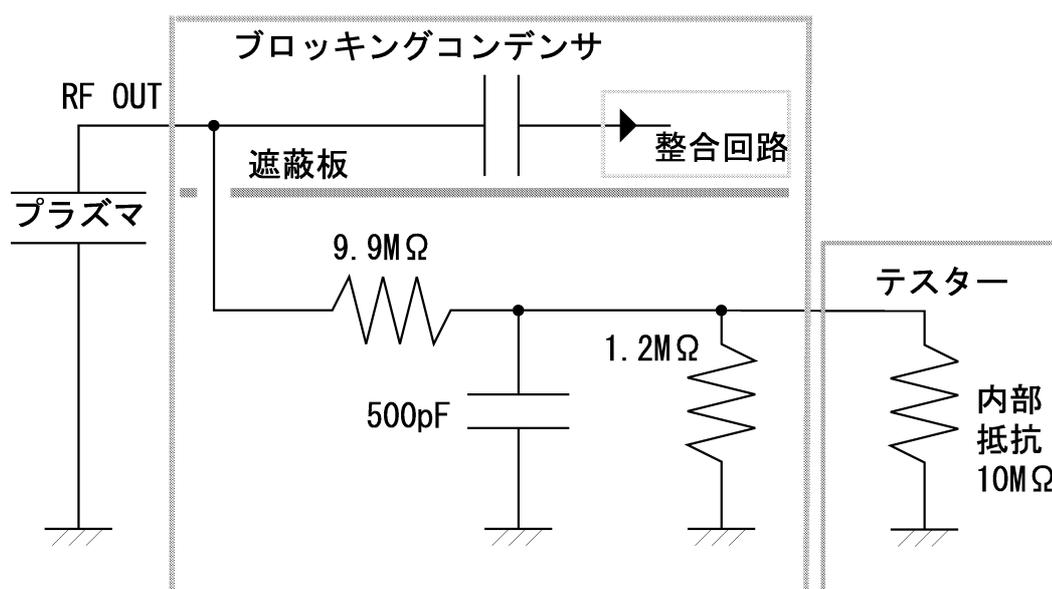


図 2.8: セルフバイアス測定回路

この回路では、交流成分が 500[pF] のコンデンサを通じて完全に接地へ落ちることが理想である。コンデンサのインピーダンスと比較して、測定器側のインピーダンスが十分に大きければ、交流成分は低インピーダンスであるコンデンサを通じて接地へ流れる。このコンデンサのインピーダンス Z_c を計算すると、

$$|Z_c| = \left| \frac{1}{j\omega C} \right| = \frac{1}{2\pi f C} = \frac{1}{2\pi \times 13.56[\text{MHz}] \times 500[\text{pF}]} \approx 23.5[\Omega] \quad (2.2)$$

となり、測定側のインピーダンスよりも大幅に低いことが分かる [6]。この回路を用いると、理論的にはインピーダンスの比率により、入力電力として供給した交流成分に対して、1/50000 程度に減衰する。この回路を整合回路のアルミボックス内に取り付けた。

しかし、予想通りの減衰がみられず、原因を調査した結果、整合回路内部で発生する高周波が測定経路に混入していると考えられた。そこで、測定回路の取り付け

方を工夫し、整合回路と測定回路の間にアルミ板を加工して作った遮蔽板を取り付けることで、測定経路に高周波が混入しにくいようにした。

交流成分の減衰量の測定にはオシロスコープを使用した。ここでは、セルフバイアス測定回路の出力端子で測定された、直流成分と交流成分の比率を求めている。入力電力 20[W] のとき、交流成分は、直流成分と比較して、およそ 2.5% であった。また、オシロスコープで直流成分のみを測定した値と、テスターを取り付けて DC レンジで測定した値の差が 1% 程度であった。セルフバイアスは、放電時には時々刻々変化し、測定誤差が大きい。1% 程度の誤差なら、セルフバイアスの測定に支障はないと考え、この回路をセルフバイアス測定に用いることにした。

2.5 まとめ

高周波プラズマ CVD 装置を完成させた。

球体への成膜方法を考案し、可傾 RF 導入治具を設計した。

整合回路の調整を行った。

セルフバイアス測定回路を作製した。

第3章 真空排気に関する検討

真空装置を扱う上では、より良い真空度が求められることが多い。使用している真空部品が到達圧力の妨げになっていないかを確認するため、真空排気に関する検討を行った。

3.1 粘性流と分子流のコンダクタンス

P_A [Pa]の真空槽Aと P_B [Pa]の真空槽Bがあり $P_A \gg P_B$ 、かつそれぞれの真空槽の温度が同じであるとする。真空槽Aと真空槽Bが内径 D の配管で結ばれたとき、真空槽Aから真空槽Bに向けて、気体の流れが生じる。このとき、配管おける気体の流れやすさをコンダクタンス [m^3/s] という。コンダクタンスの値は圧力によって変化し、考え方として粘性流領域と分子流領域、さらにこれらが入り交じった中間流領域に分類される。

平均自由行程とは、分子が気体の流れに沿って移動したとき、隣接の分子(原子、電子、イオンなどにも当てはまる)に衝突せずに移動する距離のことである。気体の平均自由行程を l とすると、粘性流領域は $l \ll D$ 、分子流領域は $l \gg D$ である。粘性流の場合、配管の太さよりも平均自由行程が極めて短いため、気体分子同士が衝突しながら気体の流れを作る。変わって分子流は、平均自由行程が長いために気体分子同士の衝突は殆ど起こらず、配管壁に衝突しながら気体の流れを作っている。圧力状態によって、コンダクタンス低下の原因となるものが異なることを意味している。一般に、 $\bar{P} = (P_A + P_B)/2$ とすると、 $D\bar{P} \geq 0.67$ の領域を粘性流領域、 $D\bar{P} \leq 0.02$ の領域を分子流領域、 $0.02 \leq D\bar{P} \leq 0.67$ の領域を中間領域として考えると良い結果が得られる [7]。

上述では真空槽2つと配管を例にとって書いたが、真空槽の片側を真空ポンプとして考えることも出来るし、配管をバルブとして考えれば、バルブもコンダクタンスの値を持つことが理解できる。

3.2 Knudsen の式

広い圧力範囲において、実測値とよく一致するとされている円筒配管のコンダクタンスを求める近似式として、Knudsen の式が挙げられる。この式を用いて近似することで、粘性流や分子流の区別を考えずに、コンダクタンスを求めることが出来る [3][7][8][9]。

$$C = \frac{\pi}{128} \times \frac{D^4}{\eta L} \bar{P} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{D^3}{L} \cdot \frac{1 + \sqrt{\frac{M}{RT}} \cdot \frac{D\bar{P}}{\eta}}{1 + 1.24 \sqrt{\frac{M}{RT}} \cdot \frac{D\bar{P}}{\eta}} \quad (3.1)$$

<p>C : コンダクタンス [m³/s]</p> <p>D : 円筒配管の内径 [m]</p> <p>η : 粘性係数 [Pa·s] = 0.499$\rho\bar{v}\lambda$[N·s/m²]</p> <p style="text-align: center;">$\rho = \frac{1.2027 \times 10^{-4} \cdot M \cdot P}{T} = \text{気体密度 [kg/m}^3\text{]}, P[\text{Pa}] = \text{圧力}$</p> <p style="text-align: center;">$\bar{v} = 145.51 \sqrt{\frac{T}{M}} = \text{分子の算術平均速度 [m/s]}$</p> <p style="text-align: center;">$\lambda = \frac{3.11 \times 10^{-24} \cdot T}{P \cdot \delta^2} = \text{平均自由行程 [m]}, \delta[m] = \text{分子直径}$</p> <p style="text-align: center;">空気の粘性係数=1.843 × 10⁻⁵[Pa·s] (293[K]において)</p> <p>L : 円筒配管の長さ [m]</p> <p>\bar{P} : 平均圧力 [Pa] = $\frac{(P_A[\text{Pa}] + P_B[\text{Pa}])}{2}$</p> <p>R : 気体定数 [Joul/(mol·K)] ≒ 8.314</p> <p>T : 絶対温度 [K]=室温 []+273.15[K]</p> <p>M : 気体の分子量 [kg/mol], 空気分子=28.96[g] = 28.96 × 10⁻³[kg/mol]</p>

コンダクタンスの変化は圧力に依存する。式 3.1 を前項と後項に分けてみると、前項は圧力に対し増加していくのに対し、後項は圧力に対する変化をほぼ無視できる。これは、前項が粘性流領域のコンダクタンスを、後項が分子流領域のコンダクタンスを示しているということである。これを一つの式にまとめて、粘性流領域から分子流領域までのコンダクタンスを連続的に求められるようにしたのが Knudsen の式である。

P_A [Pa]	C_J [m ³ /s]
1.013×10^5	26.35
5.00×10^4	13.0067
1.00×10^4	2.6026
5.00×10^3	1.30209
1.00×10^3	0.261677
5.00×10^2	0.131625
1.00×10^2	0.0275855
5.00×10^1	0.0145816
1.00×10^1	0.00418725
5.00×10^0	0.00289794
1.00×10^0	0.00192106
5.00×10^{-1}	0.0018355
1.30×10^{-1}	0.0018193

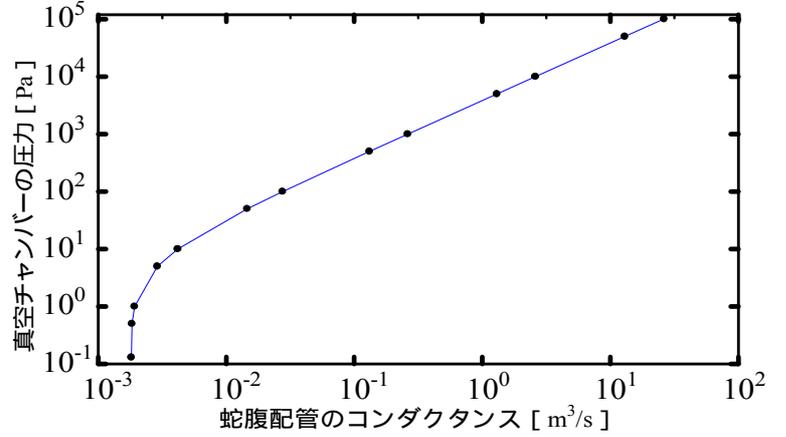


表 3.1: 蛇腹配管のコンダクタンス

3.3 ロータリーポンプ排気系のコンダクタンス計算

式 3.1 を用いて、本研究で用いた真空チャンバーと荒引用ロータリーポンプとを接続している蛇腹配管のコンダクタンスを算出する。蛇腹配管は長さ 1[m]、直径 25×10^{-3} [m]、室温 298.15[K]、ロータリーポンプの公称到達圧力 1.30×10^{-1} [Pa]、気体はすべて空気であるとして計算した。なお、蛇腹配管は完全な円筒配管ではないが、円筒配管であるものとして考えた。

真空チャンバーの圧力を P_A [Pa]、ロータリーポンプの公称到達圧力を P_B [Pa]、 $P_A \geq P_B$ とし、蛇腹配管のコンダクタンス C_J [m³/s] を計算して、表 3.1 に示した。

この結果より、真空チャンバーの圧力が 10[Pa] 以下になると、粘性流を脱して中間流の領域に進入し、コンダクタンスの影響が大きく現れるようになる。1[Pa] 付近で急激にコンダクタンスが低下、かつ一定のコンダクタンスを保つようになり、分子流領域に達したことが分かる。

真空ポンプの公称排気速度を S [m³/s]、真空経路のコンダクタンスを C_1 [m³/s]、 C_2 [m³/s]、 C_3 [m³/s]、 \dots とすると、有効排気速度 S_e [m³/s] は、

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots \quad (3.2)$$

で表される。本研究で使用したロータリーポンプの公称排気速度は 0.0004[m³/s] であるから、圧力が低下してくると、コンダクタンスの影響を受けて有効排気速度が徐々に低下していき、ロータリーポンプの性能を 100% 発揮できなくなる。

式 3.1 をみると、圧力が大きな値となる粘性流領域では、前項が支配的となり、円筒配管の内径 D の 4 乗に比例してコンダクタンスが大きくなることが分かる。つまり、配管の流れを良くしたい場合、内径を大きく取ることで、大きくコンダクタンスが改善されるのである。

本研究では、蛇腹配管によるコンダクタンスが低下している圧力領域ではターボ分子ポンプを用いるため、蛇腹配管を使用したときの影響は無いものと判断した。

3.4 ターボ分子ポンプ排気系のコンダクタンス計算

式 3.1 は便利であるが、明らかに分子流領域であることが分かっている場合、あらかじめ算出式を簡略化することができる。式 3.1 を分子流領域のコンダクタンスを求めるために簡単にすると、

$$C = 121 \times \frac{D^3}{L} \quad (D\bar{P} \leq 0.02) \quad (3.3)$$

が得られる。ただし、この式は空気の場合にしか適用できないことに注意しなければならない。また、この近似式には圧力に関する係数が含まれていないことから、分子流領域のコンダクタンスは、圧力に依存しないということが分かる。

これを用いて、第 4.3 節で用いた真空チャンバーを配管に見立て、真空チャンバー本体のコンダクタンスを計算する。真空チャンバーは、内径 0.1[m]、長さ 0.3[m] の円筒型である。この値を式に代入すると、

$$C \approx 0.40[\text{m}^3/\text{s}] \quad (3.4)$$

と求められる。ターボ分子ポンプの公称排気速度が $280[\text{L}/\text{s}(\text{N}_2)] = 0.28[\text{m}^3/\text{s}]$ であるので、式 3.2 を用いて有効排気速度を求めると、 $0.16[\text{m}^3/\text{s}]$ となる。空気を真空引きする場合、若干コンダクタンスの影響を受けるが、真空チャンバーのコンダクタンスが原因で、思うように圧力が下がらない、というようなことは無いと言える。

また、式 3.1 を用いると、より正確なコンダクタンスを求めることが出来る。仮に、今回使用する水素を用いた場合のコンダクタンスを計算してみた。真空チャンバーの寸法は先ほど同じ物で、水素の粘性係数 $8.92 \times 10^{-6}[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 、絶対温度 $293.15[\text{K}]$ 、気体の分子量 $2.016[\text{kg}/\text{mol}]$ 、真空チャンバーの圧力 $P_A[\text{Pa}]$ ターボ分子ポンプの公称到達圧力 $P_B = 1 \times 10^{-6}[\text{Pa}]$ 、として、真空チャンバーの水素に対するコンダクタンス $C_{\text{H}_2}[\text{m}^3/\text{s}]$ について計算すると、表 3.2 のようになる [3]。

ターボ分子ポンプの持つ公称排気速度は $200[\text{L}/\text{s}(\text{H}_2)] = 0.2[\text{m}^3/\text{s}]$ である。この真空チャンバーの水素に対するコンダクタンスは、ターボ分子ポンプの排気速度に比

$P_A[\text{Pa}]$	$C_{H_2}[\text{m}^3/\text{s}]$
2.00×10^2	92.9634
1.00×10^1	5.83588
1.00×10^0	1.74501
1.00×10^{-2}	1.47487
1.00×10^{-3}	1.53112
1.00×10^{-4}	1.54276
1.00×10^{-5}	1.54403
1.00×10^{-6}	1.54415

表 3.2: 水素ガス時の真空チャンバーコンダクタンス

べて7倍以上の値を持つ。この真空チャンバーに水素が充填されたとしても、ほぼターボ分子ポンプの排気能力を十分に発揮出来ると言える。

3.5 B–A 真空計による圧力測定

本研究で用いた B–A (*Bayard-Alpert*) 真空計は、熱陰極電離真空計として分類されている。B–A 真空計で測定されるイオン電流 I_i はフィラメントからのエミッション電流 I_e と圧力 $P[\text{Pa}]$ に対してほぼ比例していると思わせる。この比例定数 (感度係数と呼ばれる) を $K[\text{Pa}^{-1}]$ とすると、

$$I_i = K \cdot P \cdot I_e \quad (3.5)$$

である。感度係数 K は気体の種類によって異なる。測定するガス種を考慮しなければ正しい圧力測定が出来ない。しかし、広い圧力範囲に対して感度係数 K は、ほぼ一定な値を示すため、容易に換算することができ、圧力は

$$P = \frac{I_i}{K \cdot I_e} \quad (3.6)$$

で求められる。なお、一般的な B–A 真空計の圧力表示は、窒素に対する校正值を示している。つまり窒素の感度係数で換算した圧力を示しているのである。この指示圧力を窒素相当圧という。B–A 真空計で窒素以外の圧力を測定する際は、この窒素相当圧 (= 圧力表示計の指示圧力) からの換算が必要であるため、窒素を基準とした比例定数を、B–A 真空計のメーカーが準備している場合が多い。この窒素相当圧に対する比例定数のことを比感度係数と呼んでいる。なお、本研究で使用した B–A 真空計の水素に対する比感度係数は 0.44 であった。

気体 x の感度係数を $K_{(x)}$ 、窒素の感度係数を $K_{(N_2)}$ とすると、気体 x の比感度係数 $p_{(x)}$ は次の式で表される。

$$p_{(x)} = \frac{K_{(x)}}{K_{(N_2)}} \quad (3.7)$$

したがって、窒素相当圧を $P_{(N_2)}$ [Pa] とすると、気体 x の圧力 $P_{(x)}$ [Pa] は以下の式で表される。

$$P_{(x)} = \frac{P_{(N_2)}}{p_{(x)}} \quad (3.8)$$

B-A 真空計を使用する際には、放出ガスに注意する必要がある。新品の B-A 真空計の場合は特に放出ガスの量が多いので、超高真空域まで真空チャンバーの圧力が下がっているのであれば、グリッドに電流を流して発熱させ、脱ガスする必要がある。本研究で使用した B-A 真空計は、新品のものを使い始めるときに、数回に分けて計 1 時間程度の脱ガスを行い、圧力が安定するようになった。

3.6 到達圧力からリーク量の見積もり

真空ポンプを真空チャンバーに接続して真空引きをしても、真空ポンプのカタログに示された到達圧力より高い圧力までしか減圧することが出来ない。この原因は、Oリングや銅ガスケット、VCO、Swagelok などの継ぎ手からのリーク、真空チャンバーの内面に吸着されたガスの放出、真空計などの接続機器からのガス放出などが考えられる。また、真空経路に極端にコンダクタンスの小さい箇所がある場合も、到達圧力が悪くなる原因となる。

有効排気速度 S_e [m³/s] を用いると、真空経路全体のリーク流量を算出することが出来る。真空チャンバーの到達圧力を P_f [Pa] とすると、真空経路全体からのリーク流量 Q_{leak} [Pa · m³/s] は、

$$Q_{leak} = P_f \times S_e \quad (3.9)$$

で表される。単位を見れば分かるように、流量とは単位時間あたりの移動気体量のことである。

これはイメージしにくい単位なので、一般的によく使われる流量単位、[sccm] に単位換算する。[sccm] とは *standard cubic centimeter per minute* のことで、20 °C, 1atm (= 1.01325 × 10⁵ [Pa]; 標準大気圧) において、1 分間に移動する気体量を体積 [cc (= cm³)] で表したものである。つまり、気体は圧力によって体積が変わるため、より理解しやすい大気圧での体積で表すことにする。1 [Pa · m³/s] を換算すると、

$$1[\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}] = 1 \frac{[\text{Pa} \cdot \text{m}^3]}{[\text{s}]} \times \frac{10^6 \times 60}{1.01325 \times 10^5 [\text{Pa}]} = 592.15396 \frac{[\text{cc}]}{[\text{min}]} \doteq 592[\text{sccm}] \quad (3.10)$$

逆に

$$1[\text{sccm}] = 1.68875 \times 10^{-3} [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}] \doteq 1.69 \times 10^{-3} [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}] \quad (3.11)$$

となる。

第4章 DLC薄膜の水素ガス遮断性 評価

本章では、水素ガス遮断性に関する研究内容を示す。飲料用 Polyethylene Terephthalate(PET) ボトルを使い、DLC 薄膜の水素ガス透過量を測定した。減圧型 PET ボトルと加圧型 PET ボトルそれぞれにおいて、企業で開発中の DLC コーティングした PET ボトルと、コーティング前の PET ボトルを提供頂き、これらに水素を充填してリーク量の比較を行った。

4.1 PET ボトル固定用治具

図 4.1 は真空チャンバー側面のフランジに、PET ボトル固定用治具を用いて、取り付けた時の配管図である。

外観の様子を図 4.2 に示す。図内 A で示しているのはバルブ、B で示しているのはクランプで容易に固定が出来る真空継手 (40KF)、C で示しているのは PET ボトルの口に合わせ雌ネジが切ったある PET ボトル固定用ネジ、D には穴があいており、A を開けることによって、配管 E でつながっている PET ボトル内部と真空チャンバーをつなげることが出来る。F は水素導入口である。

図 4.2 の C の部分の詳細を、図 4.3 に示す。図内 G で示しているのは O リングである。H で示しているのは O リングが内蔵されている VCO である。これにより、配管系と PET ボトル固定用治具を二分できるようになっている。I で示しているのが、PET ボトルの口に収める治具で、先端には逆ネジが切ったある。J は O リングの当たり面が外方向へ傾斜している O リング押さえである。J を K で押さえつけることにより、G が PET ボトル口内壁にしっかり密着する。これにより PET ボトルの容器内外を異なる圧力に保つことが出来る。なお、K の底面にはマイナスドライバー用のマイナス溝と、ガスの通りをよくするための穴が開けてある。

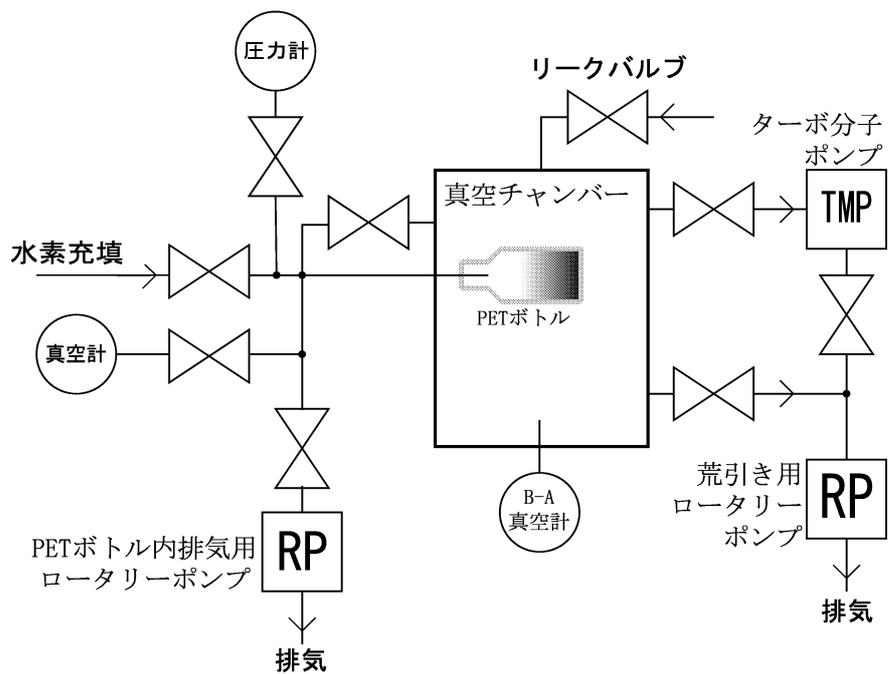


図 4.1: 水素ガス透過量測定時の配管図

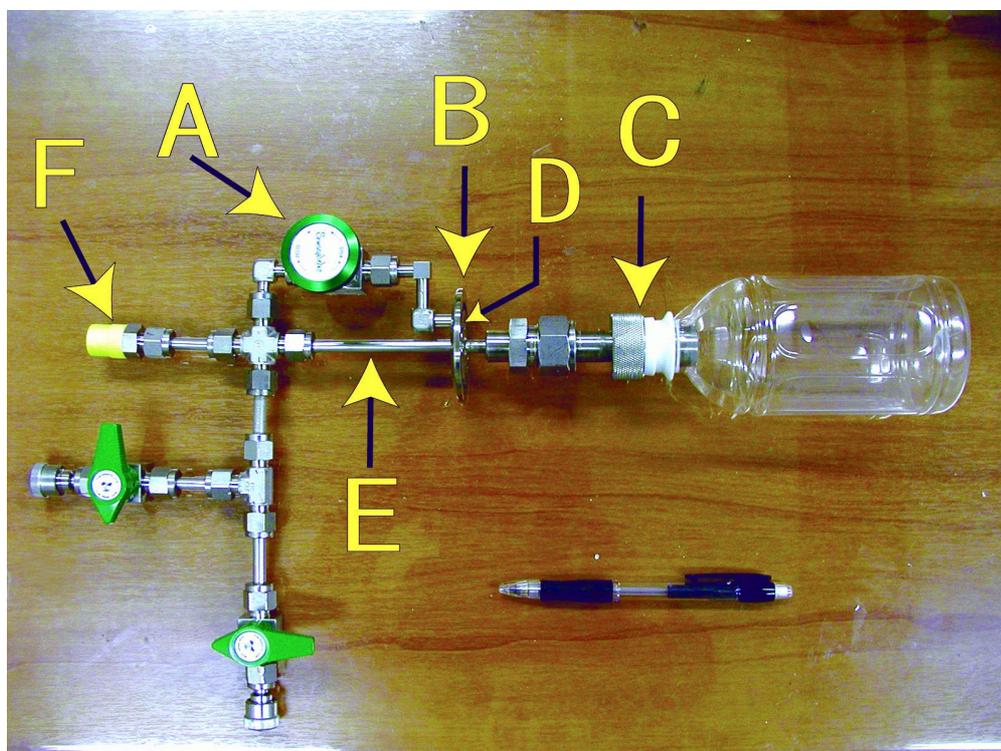


図 4.2: PET ボトル固定用治具外観

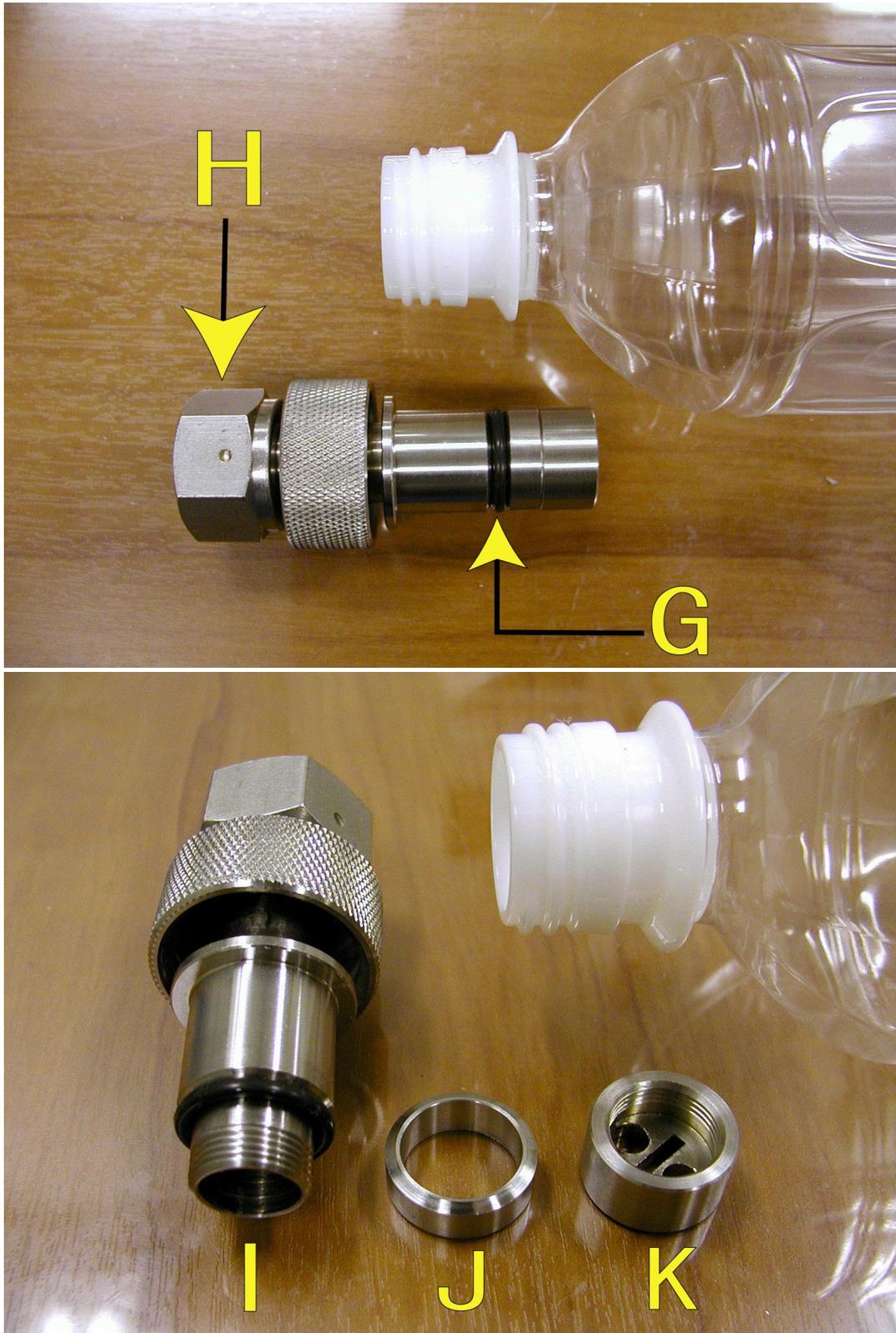


図 4.3: PET ボトル固定用治具

4.2 減圧型PETボトルでの水素ガス透過量測定

減圧型PETボトルを用いて水素ガス透過量測定を行い、DLC薄膜の水素遮断性を評価した。この節でのPETボトルとは、減圧型PETボトルのことを指す。この測定に用いたPETボトルの外観を図4.4に示す。



図 4.4: PET ボトル外観
(左) : noncoat-PET
(中央, 右) : DLC-PET

このPETボトルは、口部が白色、胴部には減圧吸収パネルがあり、底部に凹みがある。分類上では耐熱ボトルと呼ばれ、飲料を高温充填して飲料とボトル内壁を同時殺菌する際の温度に耐えられるように口部が強化されている。また、飲料充填後、常温に戻ったときのボトル内減圧に耐えられる形状になっている。

4.2.1 実験手順

まず、PETボトルを前項で示した治具で固定し、図4.2内Aで示しているバルブを開けた状態で、真空チャンバーに取り付ける。真空チャンバーは、図2.1で示している成膜用チャンバーを流用した。次に、PETボトル容器内を含む、真空チャンバー全体を100時間前後、真空引きする。真空引きにはターボポンプを使用しているが、PETボトルには多くの水分やガスが吸着しているため時間がかかる。より到達圧力を下げた方が透過ガスの検出分解能が上がるため、時間をかけて行った。また、評価で使用するB-A真空計は、真空引きを始めた時点からフィラメントの電源を入れておき、脱ガスも同時に行っている。

真空引きが完了したら、図4.2内Aで示しているバルブを閉める。のちに図4.2内FからPETボトル内部に水素ガスを充填し、真空チャンバー内の圧力上昇をB-A

真空計で測定する。PET ボトル内壁から外壁、つまり真空チャンバー内に向けて圧力がかかるため、PET ボトルを水素が透過し、その分だけ真空チャンバーの到達圧力が上昇するはずである。水素ガスを流す前と後で到達圧力に変化がみられるので、ターボポンプの排気能力を元に流量換算し、その値をPET ボトル1本を透過した水素流量とした。

これをDLCをコーティングしていないPET ボトル(以降、noncoat-PET ボトルと記す)と、DLCを内壁にコーティングしてあるPET ボトル(以降、DLC-PET ボトルと記す)で行い、比較を行った。入手できた飲料用PET ボトルは2種類3本で、1本はnoncoat-PET ボトル、残る2本は同じ成膜条件で成膜されたDLC-PET ボトルで、便宜上それぞれ(A)、(B)としておく。PET ボトルの形状は3本とも同じもので、表面積はおよそ $0.3[m^2]$ である。

4.2.2 実験結果

図4.5に測定結果を示す。それぞれのPET ボトルには、約1気圧の水素を充填した。この実験で用いたPET ボトルは、加圧には耐えられない形状のPET ボトルであったので、大気圧以上に加圧するのは破裂の恐れがあり危険と考え、真空との差圧は最大1気圧とした。水素を充填した後の経過時間と水素リーク量を示している。なお、それぞれの水素流量の計算は、第3.6節で示した方法を用いた。到達圧力は、PET ボトル内外全体を真空引きしたときの値を用い、圧力上昇分が水素リークと仮定して計算している。

水素を充填した直後に、真空チャンバー内の圧力が、わずかながら急激に上昇する現象が見られた。この原因は様々な要素が複雑に絡んでいると推測されるが、主なる原因は、PET 素材が圧力差によって押し広げられ、吸着ガスの放出量が一時的に増加したものと考えられる。この上昇量は3本ともばらついたが、これは予備排気時間の違いから来るものであると考え、急激な吸着ガス放出が終わり、圧力が低下する直前の測定時刻を $0[\text{min}]$ としてグラフに記した。

DLC-PET ボトル(A)とDLC-PET ボトル(B)のグラフを比較する。DLC-PET ボトル(B)は、DLC-PET ボトル(A)に比べて、水素約1気圧を封入した直後のガス放出量が多い。しかし、最終的な水素透過量はほぼ同値であるので、残留吸着ガスによる水素透過量の違いはあまり無い。

表4.1に水素封入前の到達圧力と、水素封入後の到達圧力、その時の水素透過量を示した。図4.5から分かるように、 $90[\text{min}]$ 時点でほぼ水素の透過量が安定したと見て、 $90[\text{min}]$ 時点での圧力を水素封入時の到達圧力としている。

この結果により、DLCコーティングされたPET ボトルの方が、コーティングされていないPET ボトルに対して27~30%の遮断性向上が確認できた。3割弱の向上

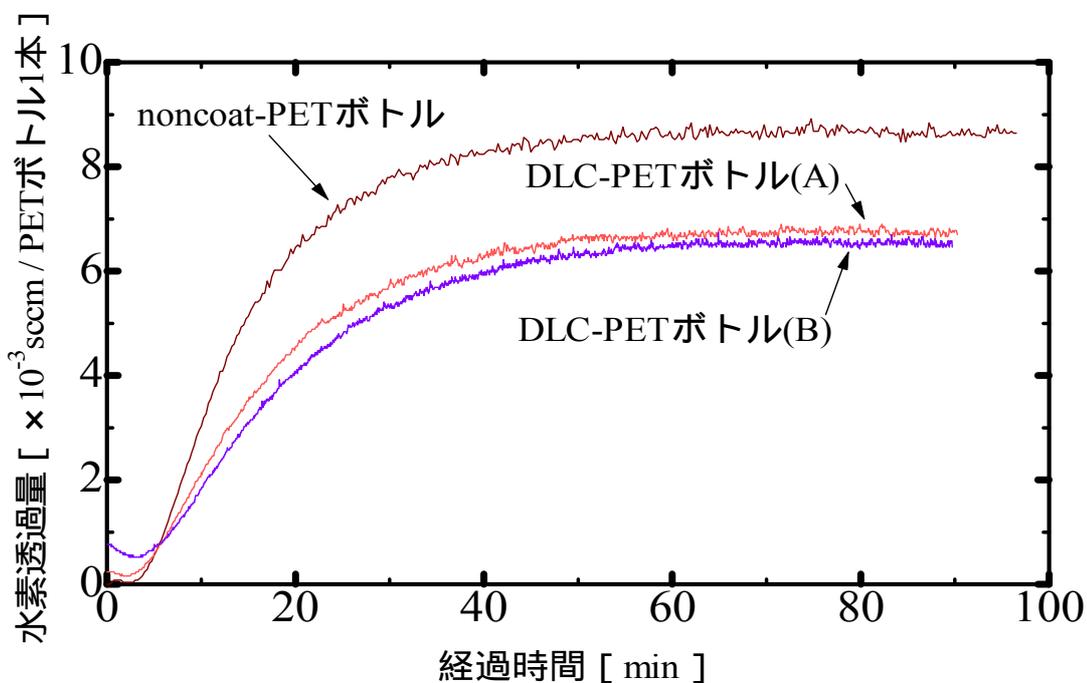


図 4.5: 飲料用 PET ボトルを使った水素透過量測定結果

	到達圧力 (水素封入前) [Pa]	到達圧力 (水素封入 90 分後) [Pa]	水素透過量 (水素封入 90 分後) [sccm/PET ボトル 1 本]
noncoat-PET ボトル	1.94×10^{-4}	4.07×10^{-4}	8.60×10^{-3}
DLC-PET ボトル (A)	2.49×10^{-4}	4.73×10^{-4}	6.78×10^{-3}
DLC-PET ボトル (B)	3.04×10^{-4}	4.64×10^{-4}	6.46×10^{-3}

表 4.1: 到達圧力と水素透過量

ではあるが、DLC 薄膜が水素遮断性を示すことは明らかとなった。しかし、この測定は B-A 真空計で、わずかな真空度の変化をとらえて計算している。真空チャンパー本体の到達圧力をさらに下げることが出来れば、B-A 真空計でより精度の良い測定が出来ると考えられる。また、PET ボトルの性質を考えると、加圧できる圧力が大気圧までであった。加圧可能な PET ボトルを入手し、より加圧された状態で測定をすれば、透過量が増し、さらに分かりやすい結果を示すことが出来ると考えられる。

4.3 加圧型 PET ボトルでの水素ガス透過量測定

第 4.2 節の結果を基に加圧型 PET ボトルを入手し、より精度良く水素の透過量を測ることが出来るよう、超高真空チャンパーと分圧真空計を用いて水素ガス透過量測定を行った。この測定に用いた加圧型 PET ボトルの外観を図 4.6 に示す。



図 4.6: PET ボトル外観

- (左) : 加圧型 noncoat-PET ボトル
- (右) : 加圧型 DLC-PET ボトル

この PET ボトルは、分類上は耐圧ボトルと呼ばれ、口部が透明、胴部は円筒、底部は内部圧力に耐えられるよう強化されていることが特徴である。本節では、前節との対比をわかりやすくするため、加圧型 PET ボトルと記している。炭酸飲料などを充填する場合の内部圧力に耐えられるよう、圧力が均一にかかる円筒形状になっている。炭酸飲料は、製造直後に 50 まで温度上昇があった場合、ボトル内部は 8 気圧程度となるが、これに耐えるような設計がなされている。

4.3.1 実験手順

PET ボトル固定用治具は、第 4.1 節で記したものをを用いた。ターボ分子ポンプの吸気口と同じ直径の真空チャンバーを新たに製作し、ターボ分子ポンプと真空チャンバーの間から、コンダクタンス低下の原因となるバルブなどを一切排除した。また、ターボ分子ポンプは、第 4.2 節で用いた物に比べて約 5 倍の排気速度 (N_2 比) をもつ大型の物を用いた。これにより、到達圧力が低下し、ガス透過量測定に対する分解能が良くなっている。さらに、PET ボトル内加圧によって発生する吸着ガス放出と、透過する水素ガスを正しく区別するため、分圧真空計を用いた。これにより、吸着ガス放出による全圧上昇を無視し、水素のみの圧力を直接計測することが出来る。

入手した加圧型 PET ボトルは、1 本が DLC をコーティングする前のもの (以降、加圧型 noncoat-PET ボトルと記す)、1 本が DLC をコーティングしたもの (以降、加圧型 DLC-PET ボトルと記す) 計 2 本である。これらを 50 時間以上かけて予備排気を行い、吸着ガスを可能な限り排出し、水素分圧が安定した状態になってから測定を行った。

4.3.2 実験結果

図 4.7 に測定結果を示す。加圧型 noncoat-PET ボトルと、加圧型 DLC-PET ボトルに、それぞれ 2 気圧ずつ水素を充填し、測定を行った。比較のため、加圧型 DLC-PET ボトルについては、1 気圧充填したものも測定した。分圧真空計による水素の圧力値を直接使用し、ターボ分子ポンプの水素の排気速度を有効排気速度として流量換算した。コンダクタンスの影響がないことは、第 3.4 節で既に証明した。

第 4.2 節で行った測定を元に、およそ 90[min] の測定時間を設けた。また、DLC コーティングされている PET ボトルについては、120[min] の測定を行った。しかし、このグラフを見ると、到達圧力に達していないようにも見える。水素充填後、更に長時間測定をするべきだった。分圧真空計を使用したことにより、分解能が向上したためであると考えられる。今後の課題となる。

到達圧力と水素透過量の値を表 4.2 に示す。水素充填時の到達圧力は、測定時間内に計測された最も高い圧力を記している。水素を 2 気圧充填した加圧型 noncoat-PET ボトルと、加圧型 DLC-PET ボトルを比較すると、DLC コーティングしたものは、そうでないものと比較して、約 2.8 倍の遮断性となった。また、加圧型 DLC-PET ボトルにおいて、水素を 1 気圧充填したものと、2 気圧充填したものを比較すると、充填圧力に対し、ほぼ比例して透過量が増えているのが分かる。

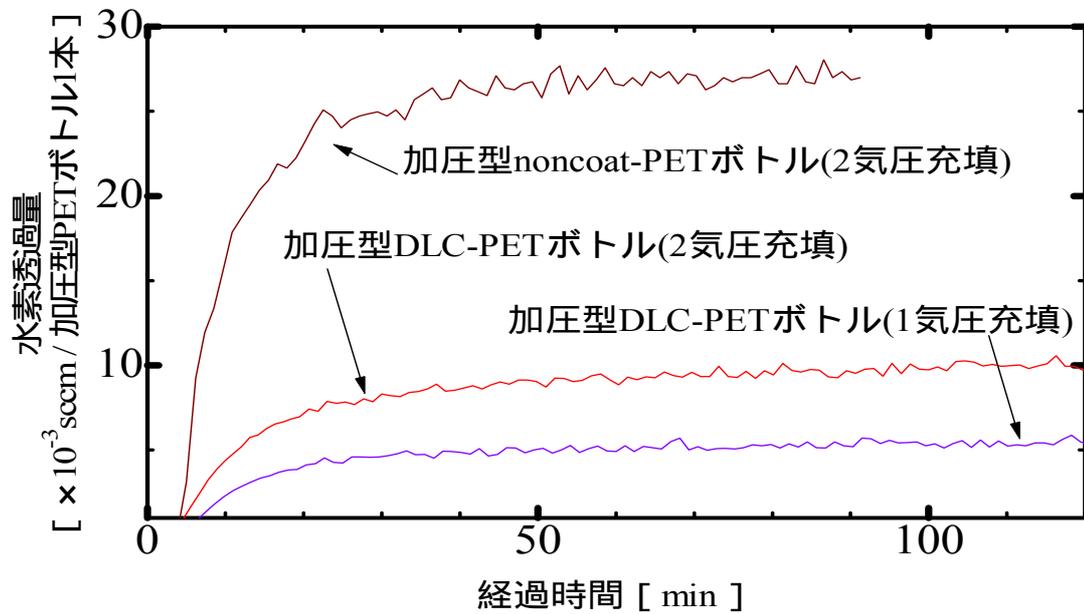


図 4.7: 加圧型 PET ボトルを使った水素透過量測定

	到達圧力 (水素封入前) [Pa(H ₂)]	到達圧力 (水素充填 120 分後) [Pa(H ₂)]	水素透過量 [sccm/加圧型PETボトル1本]
加圧型 noncoat-PET ボトル (2 気圧充填)	1.74×10^{-7}	2.37×10^{-4}	2.805×10^{-2}
加圧型 DLC-PET ボトル (2 気圧充填)	3.00×10^{-7}	8.95×10^{-5}	1.056×10^{-2}
加圧型 DLC-PET ボトル (1 気圧充填)	1.89×10^{-7}	4.97×10^{-5}	5.864×10^{-3}

表 4.2: 加圧型 PET ボトルでの到達圧力と水素透過量

4.4 まとめ・考察

以上の実験から、DLC 薄膜による水素遮断性が確認できた。

B-A 真空計を用いた全圧測定よりも、分圧真空計を用いて水素だけの圧力を測定した方が、分解能が大幅に向上し、測定に有利である。ただし、分圧真空計を正しく校正しなければ間違った測定値を計測してしまうことになるので、十分注意しなければならない。また、DLC 薄膜の遮断性は圧力によって変化するか否か、更に調べる必要がある。さらに、DLC の膜質、また膜厚によって、どのように変化するか、興味深いところである。

第5章 球体へのDLC成膜

本章では、球体にDLC薄膜を成膜する研究について示す。

5.1 可傾RF導入治具の耐真空性

第5.2.1節で説明した治具で、十分に真空が保てるかどうかを確認するため、真空チャンバーに装着して真空引きを行った。真空チャンバー下部にある真空継手40KFにブランクフランジを取り付けたときと、製作した可傾RF導入治具を取り付けたときの、ロータリーポンプを使った到達圧力の比較を行った。

結果は傾けずに垂直に取り付けられているときは、ほぼ到達圧力の変化はなく、十分にシールドされていることが分かった。また、同軸部に傾きを与えたまま回転させても、Oリングのたわみの許容範囲が手に伝わるため、その範囲内であればリークは起こらなかった。ただし、傾き角最大の状態で、軸対称正反対側へ急に変わると、一瞬のリークがあった。極端に激しい傾き動作を与えないように注意する必要がある。

5.2 球体へのDLC薄膜成膜

5.2.1 実験手順と評価方法

成膜するサンプルは、ガラスのビー玉(以降、ビー玉と記す)、ナイロン球に行った。耐水素脆性評価のための鋼球や、硬度評価のためのセラミックス球もサンプルとして準備していたが、評価が困難なため、本研究では省いた。ビー玉は購入後、アセトンのちメタノールで超音波洗浄を各10分ずつ行っている。ビー玉は、成膜前の時点で、目視で確認できるほど表面が粗い。

成膜は、真空チャンバーにマスフロコントローラを用いてメタンガスを流しながら、サンプル側に高周波を印可する高周波プラズマCVD法により行った。また、可傾RF導入治具を手で傾けることで、サンプル台上に置いたサンプルを転がした。詳細は既に第節で示した。評価は、成膜後に電子顕微鏡を用いて表面状態の観察を行った。

5.2.2 成膜

成膜条件を表 5.1 に示す。ナイロン球に対しては、発熱による溶解を考慮し、入力電力と成膜時間を弱めた。

	ビー玉	ナイロン球
圧力 [Pa]	10	10
メタンガス流量 [sccm]	5	5
入力電力 [W]	31	23
反射電力 [W]	1	1
セルフバイアス [V]	-350	-306
成膜時間 [分]	3	2

表 5.1: 成膜条件

5.2.3 結果

図 5.1 に成膜前と後の写真を示す。ビー玉に成膜したものは、全て剥離してしまった。表面状態の悪さ、もしくはガラスの種類に依存する剥離ではないかと考えられる。成膜後のナイロン球は、DLC らしき薄茶色になっている。



図 5.1: サンプル球

- (左) : 成膜前のビー玉
- (左中) : 成膜前のビー玉
- (右中) : 成膜前のナイロン球
- (右) : 成膜前のナイロン球

続いて、図 5.2 に成膜前のナイロン球、図 5.3 に成膜後のナイロン球の走査電子顕微鏡写真を示す。

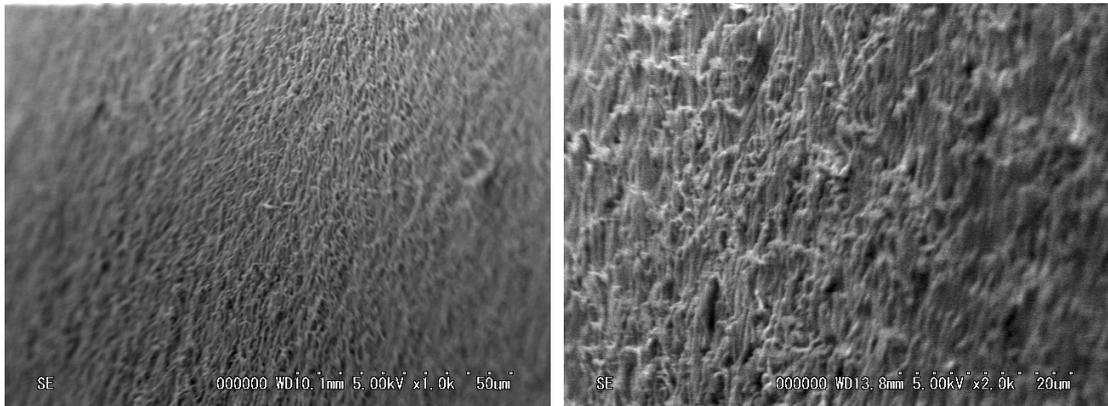


図 5.2: 成膜前のナイロン球 (左)1,000 倍 (右)2,000 倍

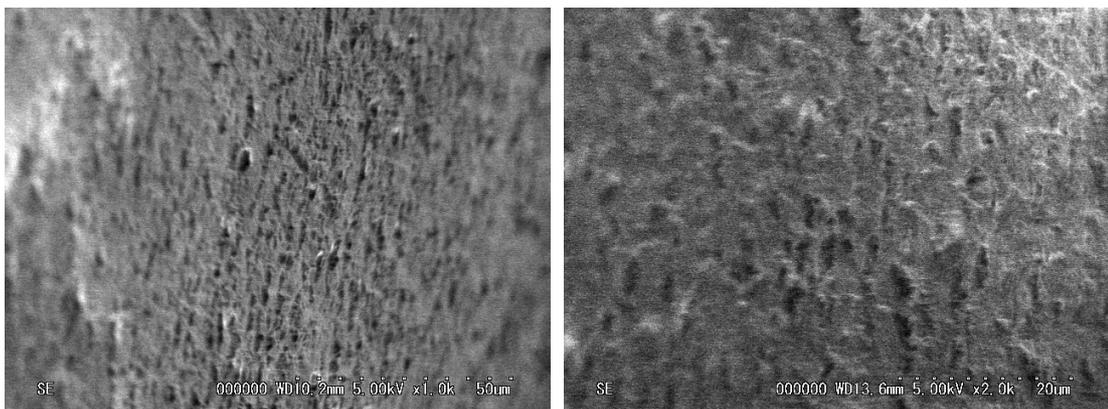


図 5.3: 成膜後のナイロン球 (左)1,000 倍 (右)2,000 倍

成膜後は、ナイロンの繊維のようなものが成膜前と比較して少なくなっているように見える。しかし、DLC がコーティングされて表面が滑らかになったとは言い切れず、スパッタによる表面研磨、サンプル台上の熱による変形などが考えられる。

ただし、成膜後のサンプルは、目視では茶褐色になっており、DLC 薄膜が成膜されている可能性も十分にある。DLC が成膜されているかどうかを確認する方法を準備する必要がある。

5.3 考察

今回は評価方法が準備出来ず、あまり進展はなかった。成膜するのであれば、評価する方法を準備した上で実験に望むべきであろう。しかし、可傾 RF 導入治具に

よる、サンプル台を傾けながらの成膜作業は問題なく行えた。更に時間をかけて研究を続けるべきだろう。

第6章 結論

ここに、本研究で得られた結果をまとめる。

PET ボトルを使った DLC 薄膜の水素ガス透過量測定により、DLC 薄膜による水素遮断性が認められた。減圧型 PET ボトルを用いた測定では、DLC 薄膜による水素ガス遮断性が 27 ~ 30% 向上、加圧型 PET ボトルを用いた測定では、DLC 薄膜による水素ガス遮断性が約 2.8 倍であった。

球体への DLC 成膜実験から、球体を皿状のサンプル台上で転がしながらプラズマを発生させることが可能となった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始きめ細かなご指導と、あらゆる面での確かなアドバイスを下さいました高知工科大学 工学部 電子・光システム工学科の八田章光助教授に、深く感謝し、謹んで御礼申し上げます。

装置の設計・加工、CAD 製図において指導、ならびに多くのアドバイスを下さいました松下寿電子工業株式会社の畑山健氏に、心から御礼申し上げます。

装置の扱い方、またプラズマについて多くの経験と知識をお分け下さいました松下寿電子工業株式会社の猪本秀夫氏に、感謝の意を述べさせていただきます。

本研究に必要なとなった治具を加工して下さった高知県立東工業高等学校 機械生産システム科 教諭の、垣内和彦先生、並びに御紹介下さいました同高等学校 教諭の、土方聖志先生に、深く感謝させていただきます。

DLC 薄膜による水素遮断性研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により、高知工科大学、独立行政法人 産業技術総合研究所 新炭素系材料開発研究センター、および財団法人 エネルギー総合工学研究所との共同研究として行われたものです。

本研究で使用した PET ボトルを提供下さいました、鹿毛技術士事務所 所長の鹿毛剛氏、および株式会社ユーテックに、感謝の意を表します。

本研究で使用したサンプル球を提供下さいました、株式会社天辻鋼球製作所に感謝の意を表します。

真空技術を学ぶに当たり、ウェブサイト

『<http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/People/ikuji/index.htm>』で詳しい技術解説を提供下さった、京都大学 工学研究科 原子核工学専攻 核エネルギー材料工学グループの、高木郁二助教授に感謝の意を表します。

CAD 設計図を製作するにあたり、『2次元汎用 CAD Jw_cad for Windows Ver.2.42』を開発、並びにインターネットでの無償配布をして下さった、清水治郎氏、および田中善文氏に感謝の意を表します。

研究中、様々な面で手助けをして頂いた高知工科大学 八田研究室の吉村紘明氏、富士敬司氏、大橋渉氏、青木祐典氏、朝山淳哉氏、窪内健介氏に、御礼申し上げます。

本論文を記述するにあたり、 \LaTeX の指導をして下さいました、高知工科大学

工学部 電子・光システム工学科の井上昌昭助教授、並びに同大学院 工学研究科 基盤工学専攻 電子・光エレクトロニクスコース修士課程の大橋健二氏を初めとするTeXclubの皆様に、感謝御礼申し上げます。

本研究で必要となった資材を提供下さった、高知工科大学 工学部 電子・光システム工学科の山田和弘氏に感謝の意を表します。

最後になりましたが、研究を続けるに当たり、陰で支えてくださった家族と友人に、この場を借りて深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 飯島徹穂・近藤信一・青山隆司: ビギナーズブックス7 はじめてのプラズマ技術
株式会社 工業調査会 (1999)
- [2] 菊池正典: 入門ビジュアルテクノロジー 半導体の全て
株式会社日本実業出版社 (1998)
- [3] 株式会社アルバック・コーポレートセンター: 真空ハンドブック 改訂版
株式会社アルバック・コーポレートセンター マーケティング部 広報室 (1989)
- [4] 大西 清: JIS による機械設計図の読み方描き方 (改訂2版)
オーム社 (1992)
- [5] Raymond A.Serway(松村博之 訳): 科学者と技術者のための物理学 電磁気学
学術図書出版社 (1995)
- [6] 中丸 修: 電気学会大学講座 回路理論基礎
社団法人 電気学会 (1986)
- [7] 日本真空協会関西支部: わかりやすい真空技術 第2版
日刊工業新聞社 (1998)
- [8] 柴田茂雄・目黒眞作・新関良夫・伊勢武一: 理工系学生のための化学の基礎
共立出版株式会社 (1990)
- [9] 山科俊郎・広畑優子: 真空工学
共立出版株式会社 (1991)

付 録 A RF 導入部 CAD 設計図

以降に RF 導入部の図面を掲載する。なお、紙面の都合上、全ての図面を 70%縮尺で掲載している。

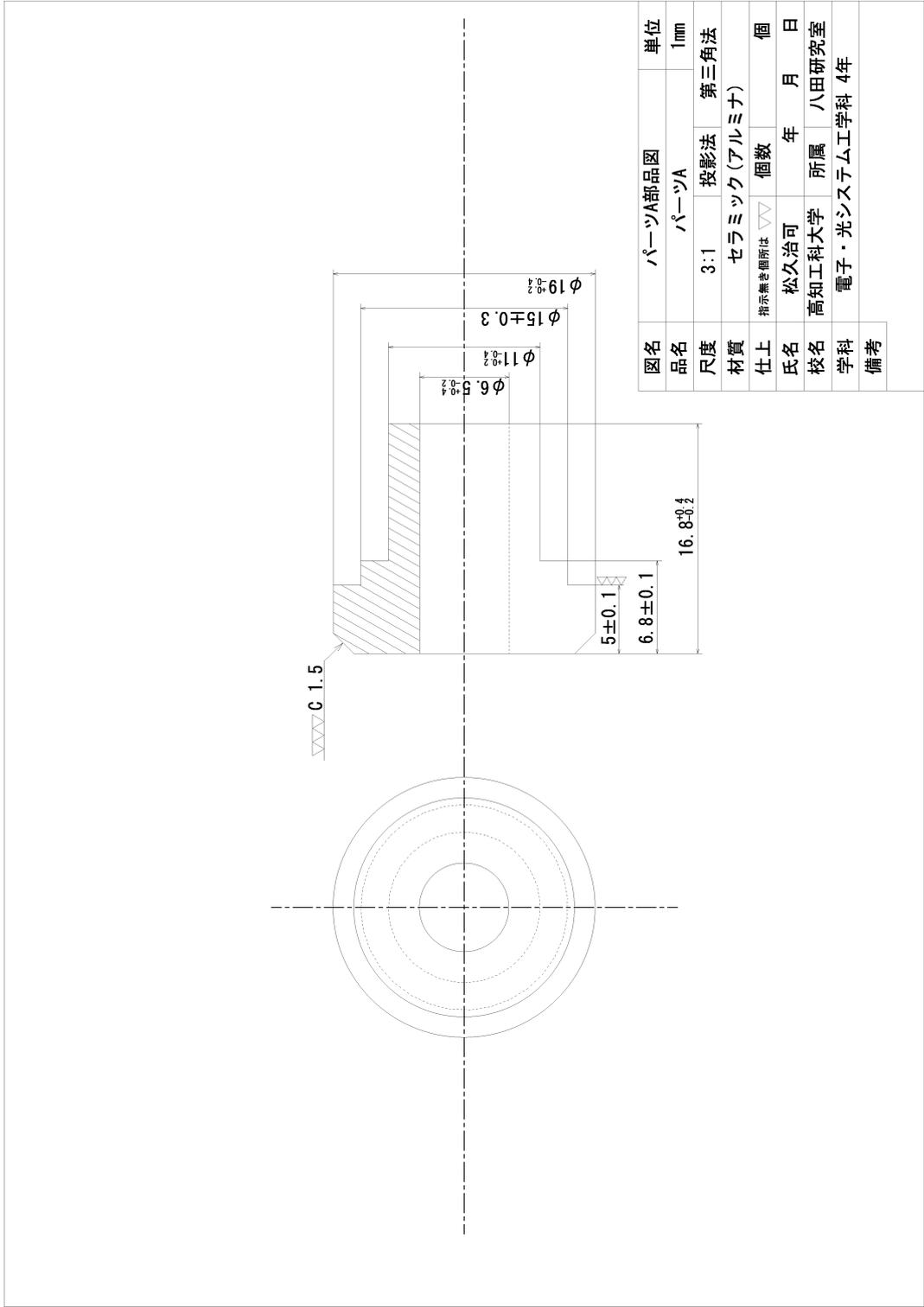


図 A.1: 絶縁用セラミック

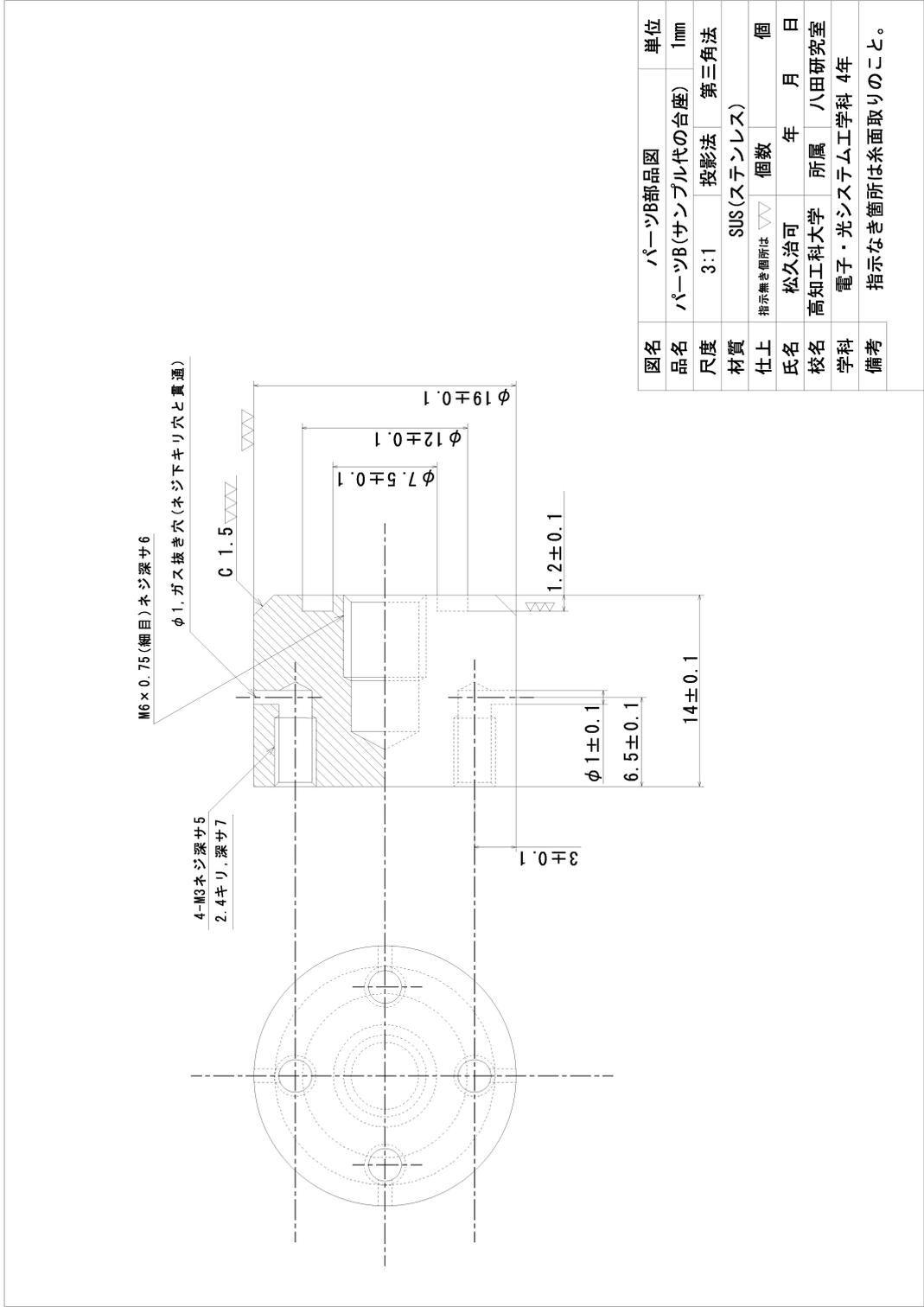


図 A.2: サンプル台の台座

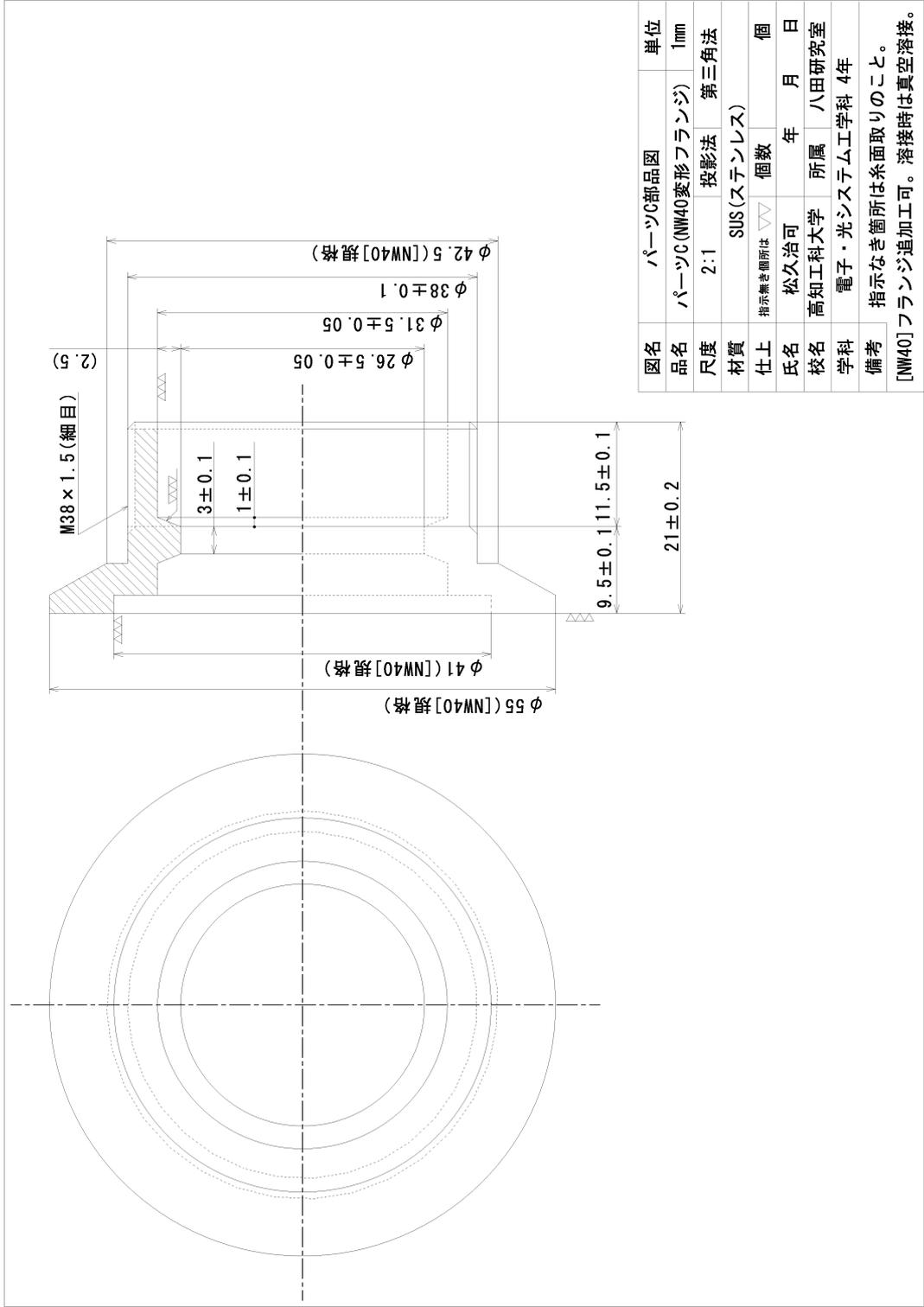


図 A.3: NW40 変形フランジ

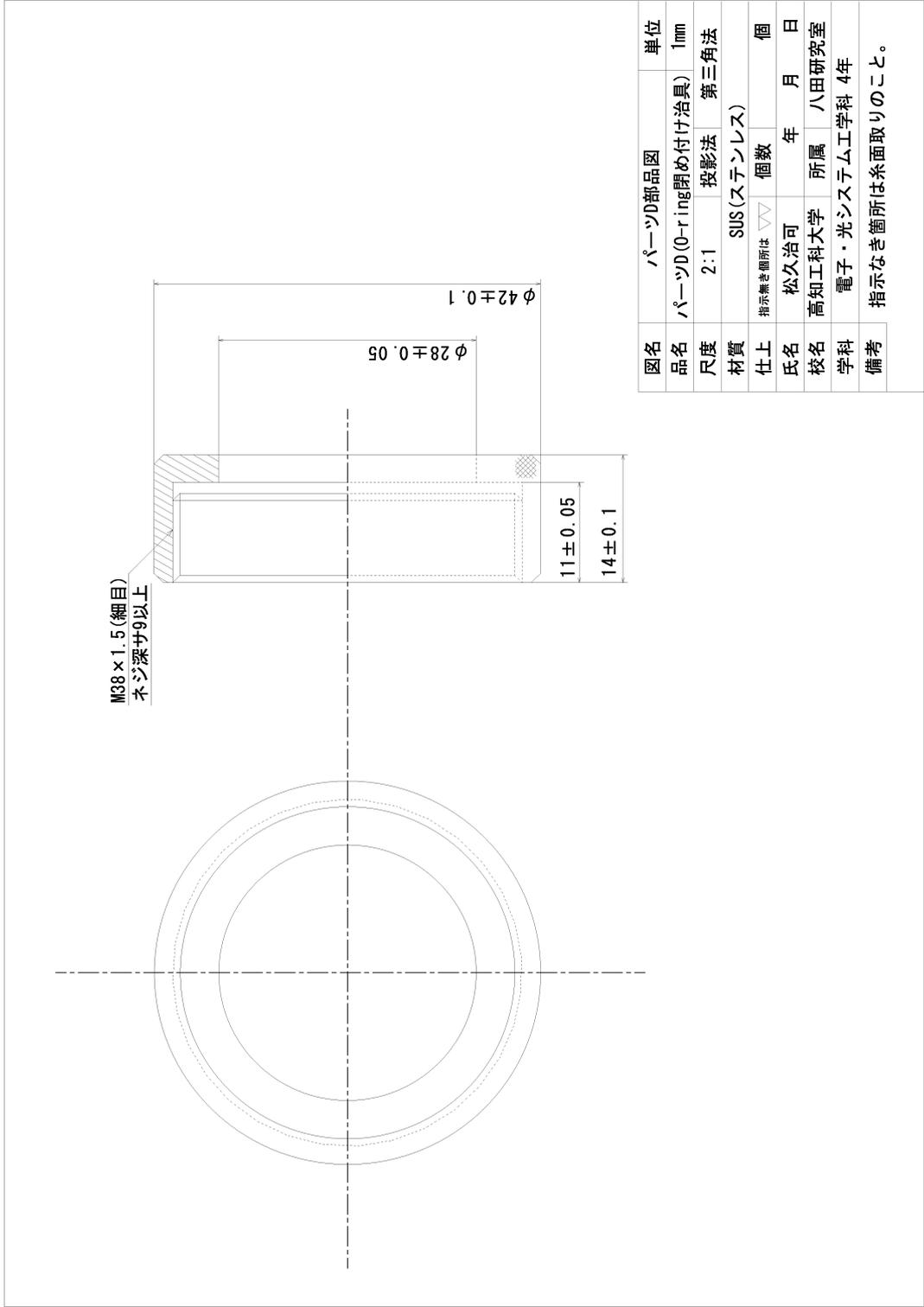
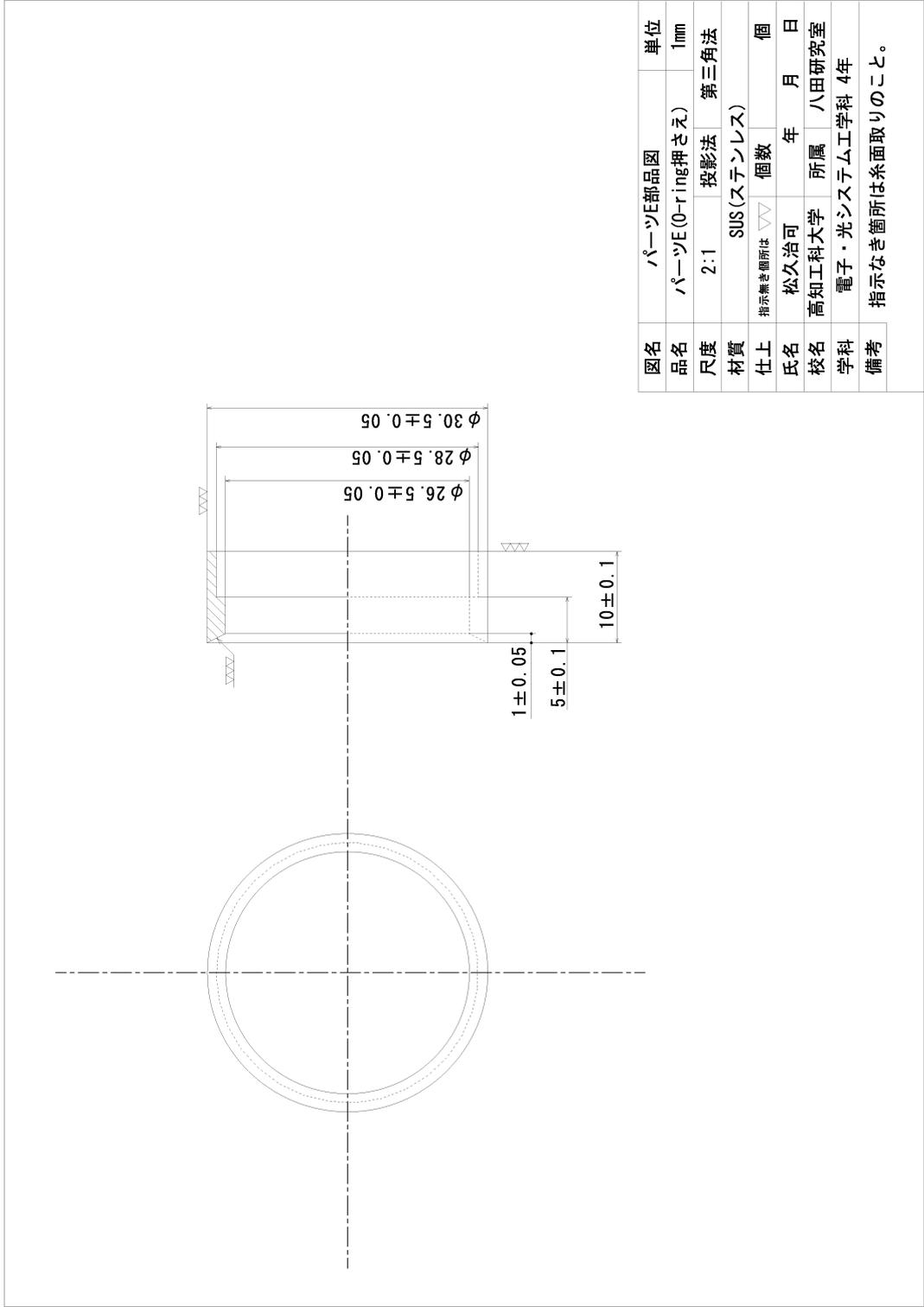


図 A.4: NW40 変形フランジ用 O-ring 締め付け治具



図名	パーツ部品図		単位
品名	パーツE(O-ring押さえ)		1mm
尺度	2:1	投影法	第三角法
材質	SUS(ステンレス)		
仕上	指示なき箇所は▽▽	個数	個
氏名	松久治可	年 月 日	
校名	高知工科大学	所属	八田研究室
学科	電子・光システム工学科	学年	4年
備考	指示なき箇所は糸面取りのこと。		

図 A.5: Oリング押さえ

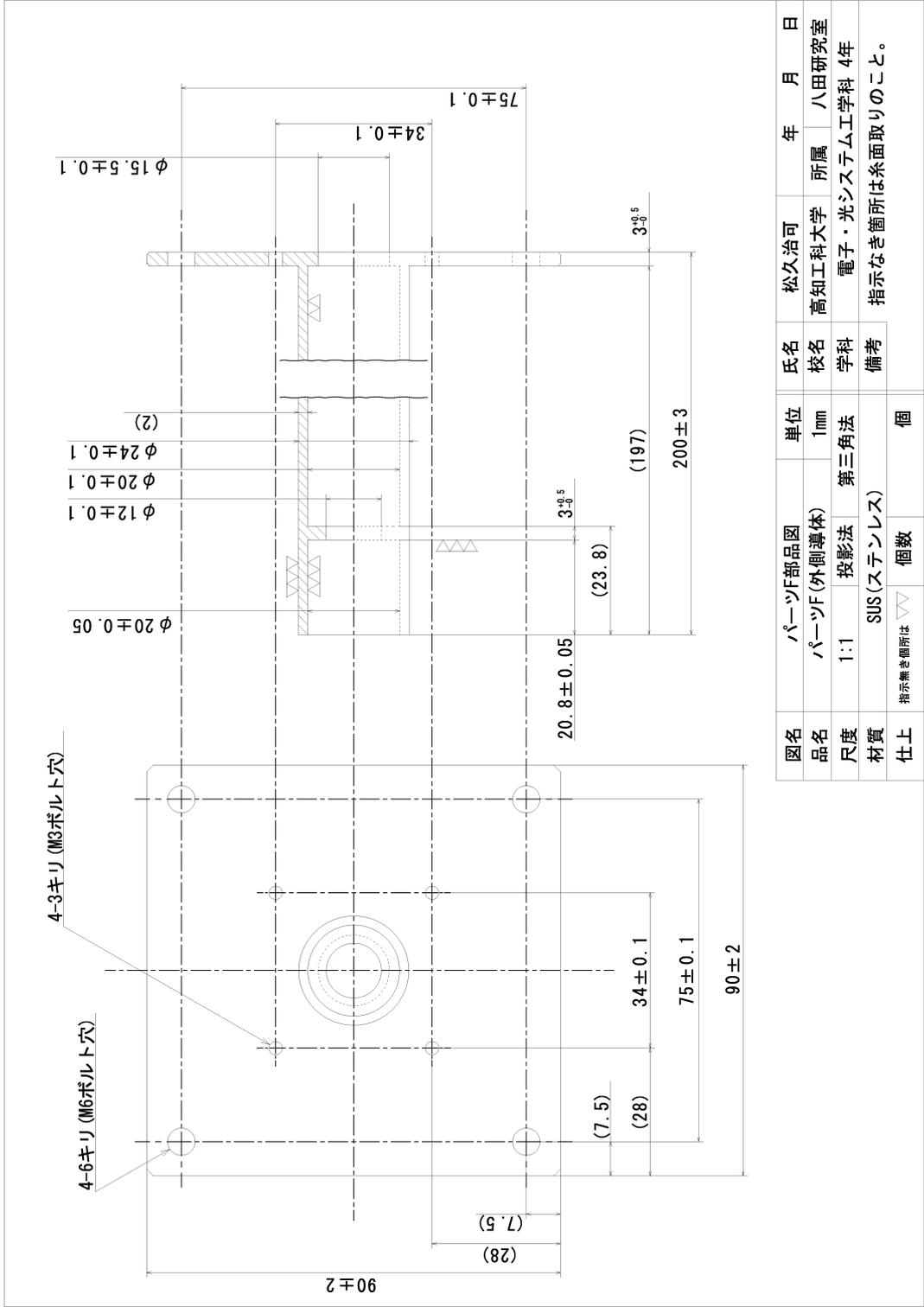


図 A.6: 外側導体

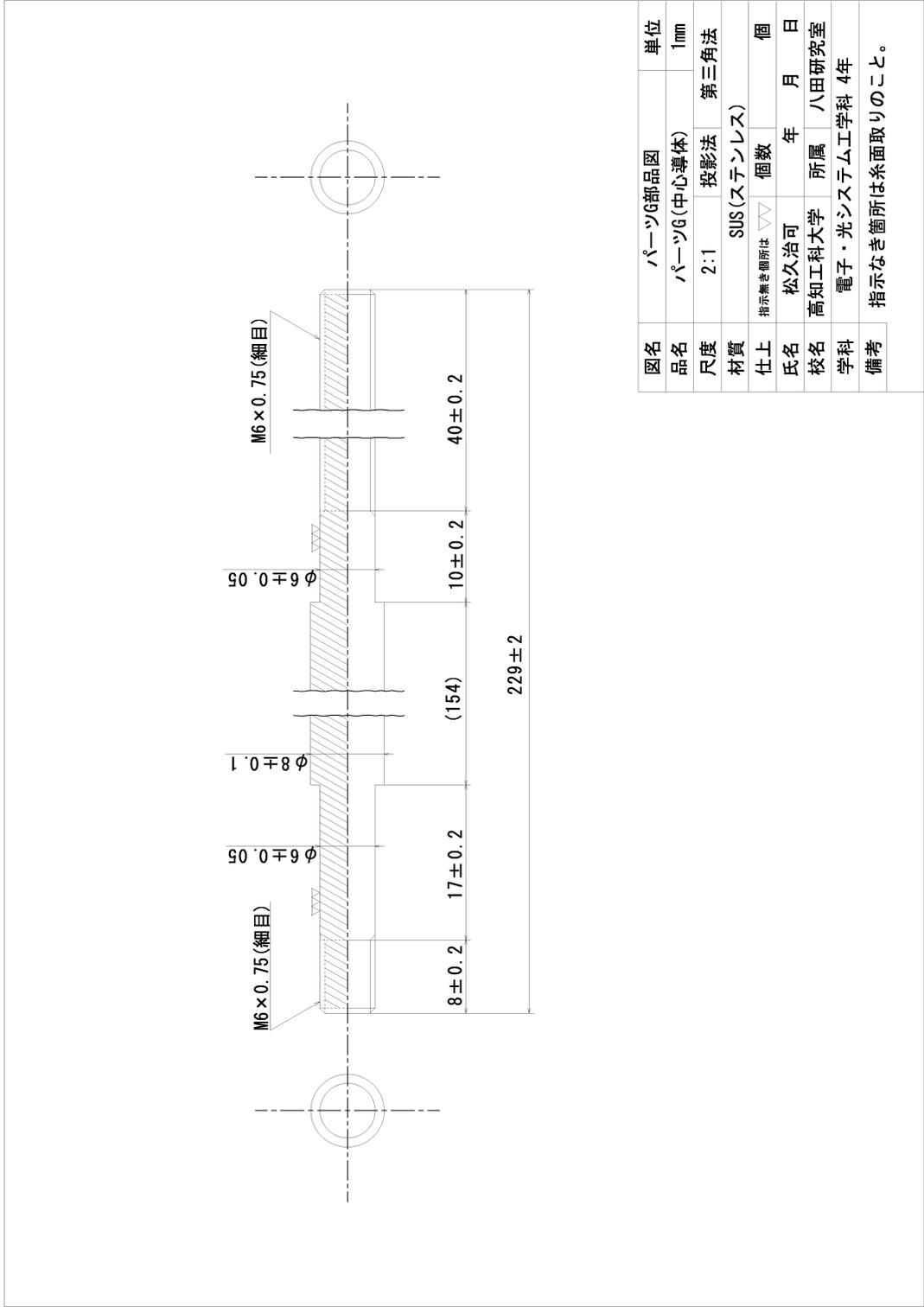


図 A.7: 内側導体

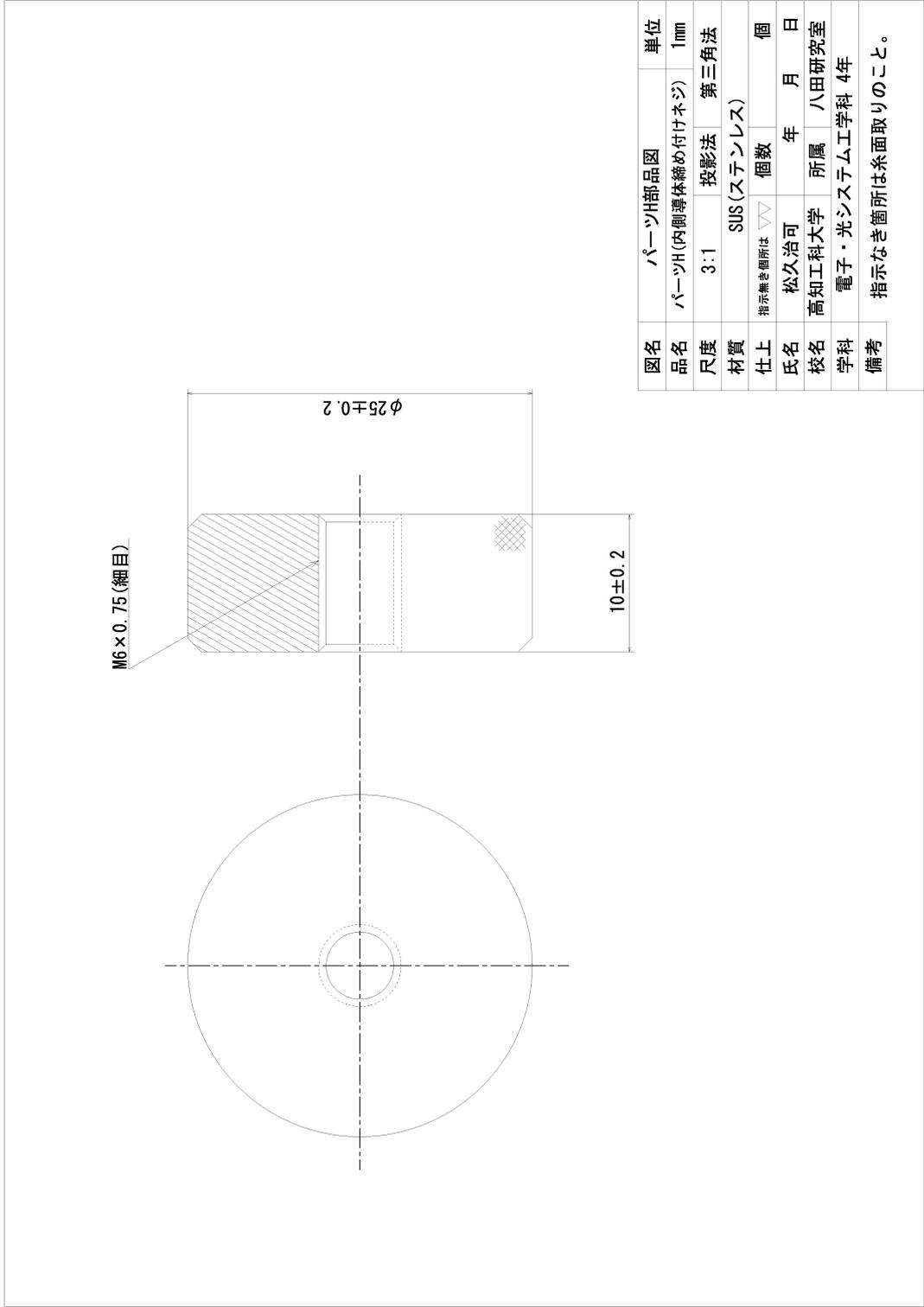


図 A.8: 内側導体締め付けネジ

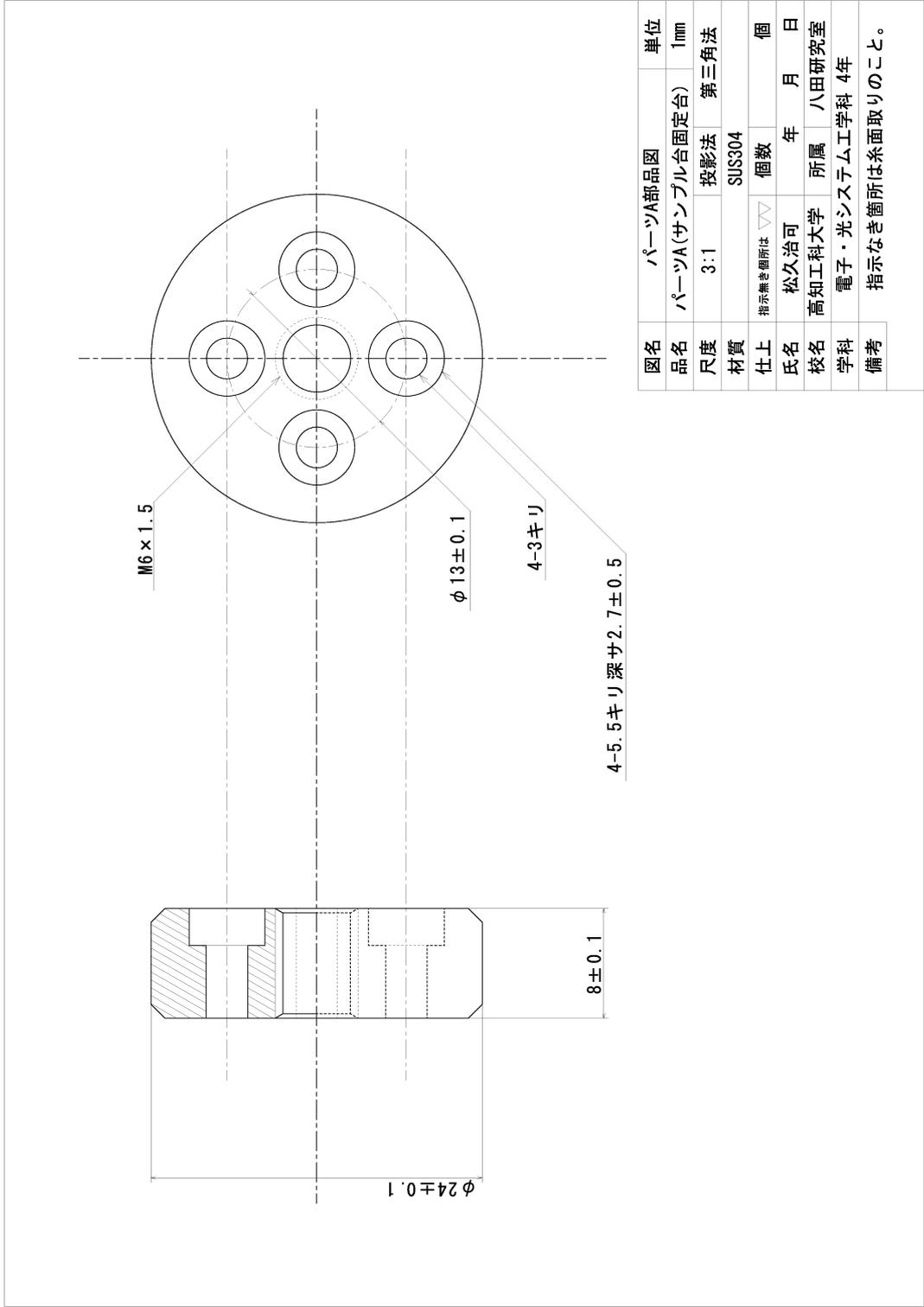


図 A.9: サンプル台固定台

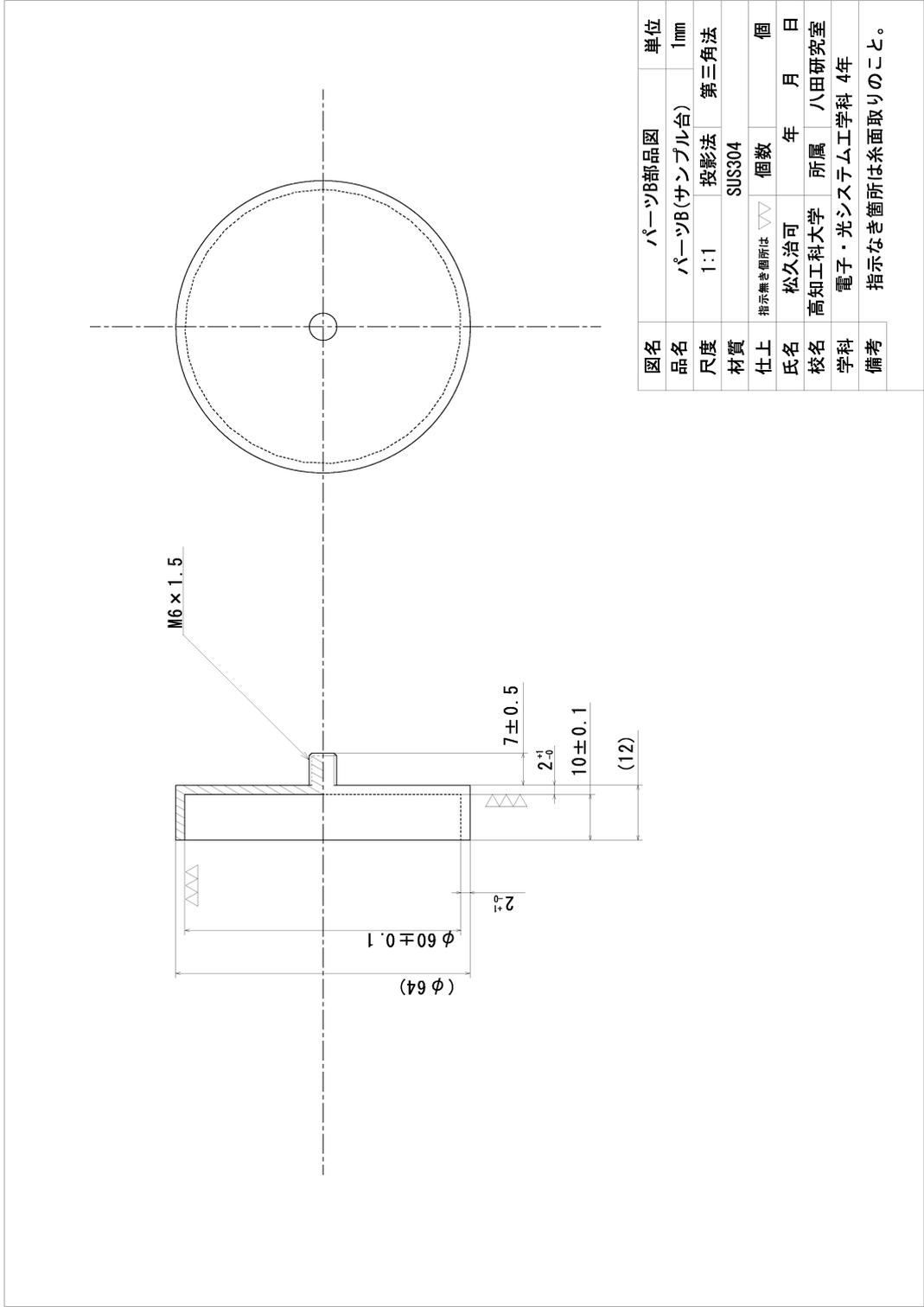


図 A.10: サンプル台

付録B 使用装置一覧

	メーカー	型番	備考
高周波電源	TOKYO HY-POWER	RF-150	13.56MHz
整合回路	TOKYO HY-POWER	MB-150	ハイインピーダンス仕様
分圧真空計	ANELVA	QIG-066	
操作ソフトウェア	ANELVA	Quad Vision Ver.2.33	
B-A 真空計	ANELVA	UGD-1S	H ₂ 比感度係数=0.44
表示器	ANELVA	NI-10D	
クリスタル真空計	ANELVA	M-320XG	
表示器	ANELVA	M-390	
圧力計	Tokyo Aircraft	TP-618B	PET ボトル内計測用
表示用テスター	SANWA	PC20	
真空計	PISCO	VUS21A-6	PET ボトル内計測用
ターボ分子ポンプ	SHIMADZU	TMP-51G	N ₂ =55L/s, H ₂ =30L/s
コントローラ	SHIMADZU	EI-51D	
ターボ分子ポンプ	SHIMADZU	TMP-280LM	N ₂ =280L/s, H ₂ =200L/s
コントローラ	SHIMADZU	EI-281M	
ロータリーポンプ	ULVAC	G-20DA	PET ボトル内排気用
ロータリーポンプ	ULVAC	GCD-051X	荒引用
マスフロコントローラ	STEC	SEC-400MK3	CH ₄ 流量調整用
外部コントローラ	STEC	PAC-D2	
走査電子顕微鏡	HITACHI	S-3000N	球状サンプリング観察に使用

表 B.1: 使用装置一覧