

表 18 静電容量変位計の仕様

静電容量 変位計	測定方式	静電容量式
	測定範囲	50 ± 25 μm
	出力電圧	+5V ~ -5V (F.S)
	感度	0.2 V/μm
	確度	±1%F.S (23±5 °C、80 % R.H)
	分解能	約 1 nm (100 Hz) 約 2 nm (1 kHz) 10 nm (10 kHz)
変位計用 プローブ	電極寸法	φ 1.2 mm
	周波数帯 域幅	DC ~ 40kHz ( - 3dB)

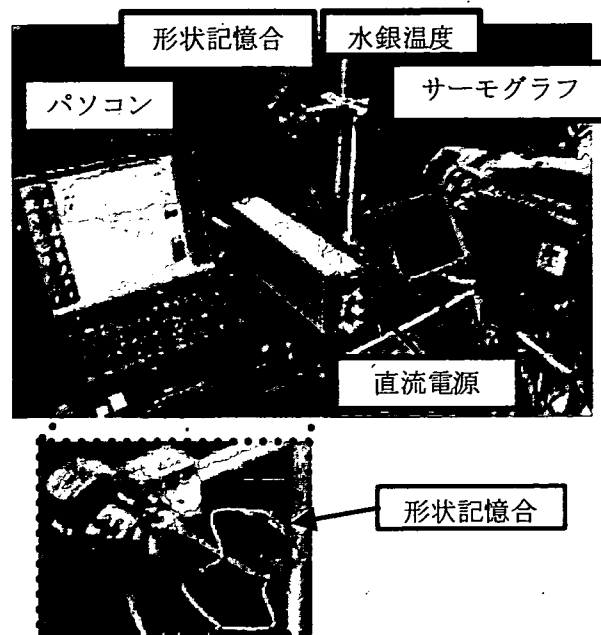


図 35 形状記憶合金の通電加熱実験装置の概観

## B. 4 実験方法

### B. 4.1 形状記憶合金の通電加熱実験

製作した形状記憶合金に通電することで、形状記憶合金を形状回復温度まで加熱することができることと、目標の温度まで加熱することができることを確認するために温度の計測を行った。図 35 に実験装置の概観図を示す。形状記憶合金と直流電源を直列に接続し電流を流し、通電中に形状記憶合金が発生するジュール熱をサーモグラフィによって計測した。また、サーモグラフィはサンプリング周波数を 30 Hz と設定して計測した。取り込んだ熱画像の画像全体を範囲とし、画面内の最高温度を求めた。また、実験を行う際の室内の温度は 25 °C で一定となるようにした。

### B. 4.2 形状記憶合金の形状回復力計測実験

形状記憶合金の形状回復力計測実験において測定した形状回復力は使用するチューブの弾性力によって、実際の形状回復力より減少している。チューブの弾性力の分を補正した形状回復力を求めるための式を出すために、予備実験を行った。チューブに板を押し付けて、そのときに与える荷重を分銅によって調節し、4.10 N、5.08 N、6.06 N、7.04 N、8.02 N、9.01 N の荷重を与えた。計測した圧力のデータ処理には NATIONAL INSTRUMENT 社製のソフトウェア LabVIEW を用いた。

製作した 2 つの形状記憶合金の形状回復力を確認するために、それぞれの形状記憶合金に対して形状回復力の計測を行った。図 36 に実験装置の概観図を示す。形状記憶合金を装置の中央に配置する。その後、形状記憶合金に通電加熱し形状回復させると、形状記憶合金がチューブを圧迫する。そのときのチューブ内の圧力が変化を圧力計で計測した。実験を行う際の室温は 25 °C で一定となるようにした。形状記憶合金に流す電流は、チューブが溶けない温度まで形状記憶合金を加熱するために、φ 0.5 mm の形状記憶合金に対しては 1.5 A を流し、φ 1.0 mm に対しては 5.0 A を流した。形状記憶合金の回復力計測のデータ処理には NATIONAL INSTRUMENT 社製のソフトウェア LabVIEW を用いた。

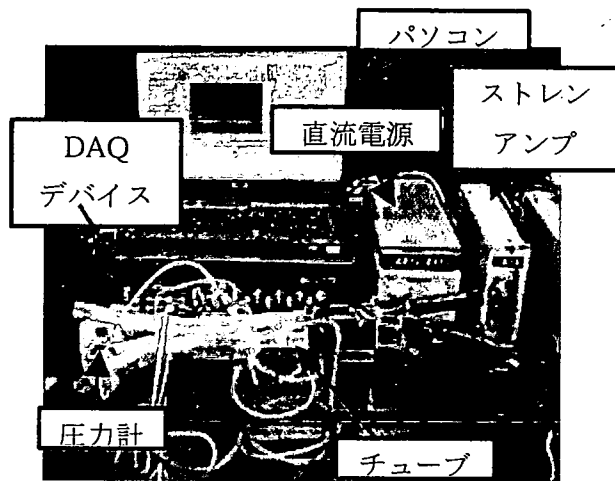


図 36 形状記憶合金の形状回復力計測実験装置

### B. 4. 3 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

製作したボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅を確認するために、計測を行った。図 37 に実験装置の概観図を示す。直流電源によって 40V の電圧を振動ドライバに加えて、振動ドライバによって電圧 40V を任意の周波数で変化させる。振動ドライバから加えられる電圧の周波数に従って、ボルト締めランジュバン式振動子が振動し、その振動の振幅を静電容量変位計で計測した。圧電セラミックスに加える電圧の周波数は 1~32 kHz まで 1 kHz ずつ増加させ、共振周波数付近では 200Hz ずつ増加させて計測を行った。

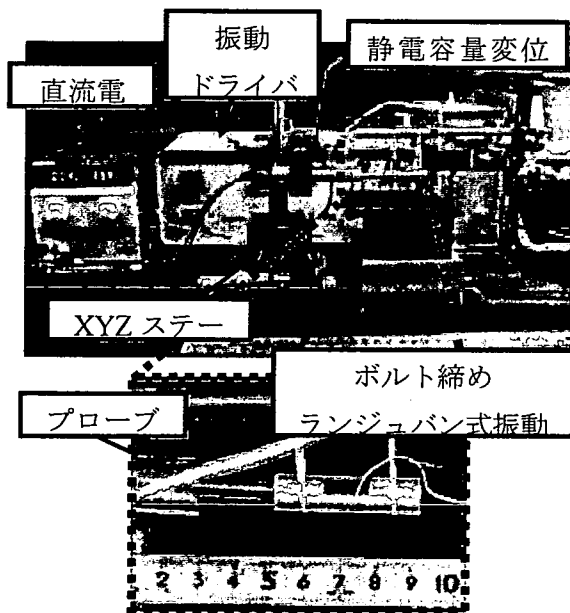


図 37 振動振幅計測実験の概観図

### C. 結果

#### C. 1 ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析結果

##### C. 1. 1 圧電セラミックスを組み込む位置に関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の圧電セラミックスを組み込む位置を変更したときの共振周波数の変化を図 38 に示す。

圧電セラミックスの位置を端面から離していき、圧電セラミックスが振動子の全長の中央にくると共振周波数が最も低くなり、端面から 5mm の位置にあるときより 37.1% 低くなっている。

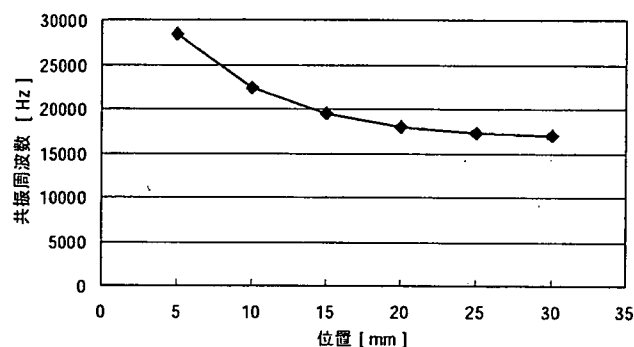


図 38 圧電セラミックスの位置の変更に対する共振周波数の変化

##### C. 1. 2 振動子の全長に関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の全長の変更したときの共振周波数の変化を図 39 に示す。振動子の全長を長くしていくと共振周波数は下がっていき、全長 30mm のときの共振周波数に対して全長 70mm の共振周波数は 43.5% 低下する。

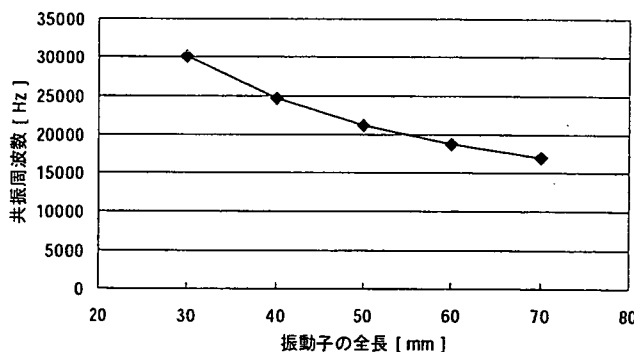


図 39 振動子の全長の変更に対する共振周波数の変化

### C. 1. 3 圧電セラミックスを組み込む部分の大きさに関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の圧電セラミックスを組み込む部分の幅を変更したときの共振周波数の変化を図 40 に示す。

圧電セラミックスを組み込む部分の幅を大きくしていくと、共振周波数は下がっていき、幅 3mm のときより幅 9mm のときの共振周波数は 66.0%低下している。

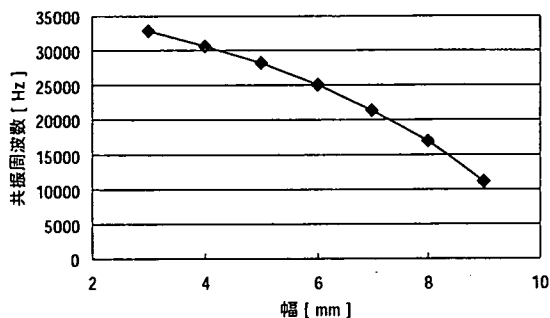


図 40 圧電セラミックスを組み込む部分の幅を変更したときの共振周波数の変化

### C. 1. 4 製作したボルト締めランジュバン式振動子に関する解析結果

製作したボルト締めランジュバン式振動子の共振周波数とそのときの振動子先端の中心の全振幅を表 19 に示し、周波数応答曲線を図 41 と図 42 に示す。全振幅とは片振幅の 2 倍とする。

表 19 振動子の共振周波数の解析結果

振動子の種類	共振周波数 [kHz]	全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]
type1	22.6	6.83
type2	15.7	7.04

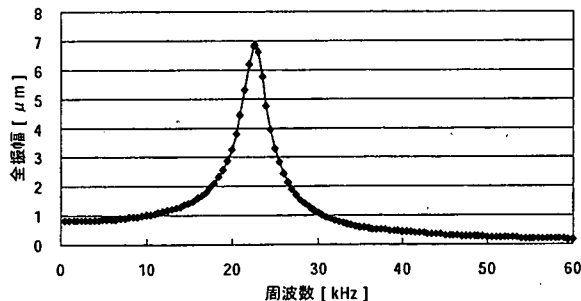


図 41 振動子 type1 の周波数応答曲線

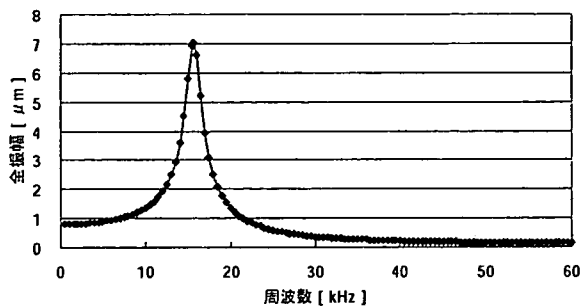


図 42 振動子 type2 の周波数応答曲線

## C. 2 実験結果

### C. 2. 1 形状記憶合金の通電加熱実験

$\phi 0.5 \text{ mm}$  と  $\phi 1.0 \text{ mm}$  の形状記憶合金に電流を流したときの形状記憶合金の最高温度を表 20～

表 21 に示す。

この結果から、φ 0.5 mm の形状記憶合金に対しては 1.00 A 以上の電流を流し、φ 1.0 mm の形状記憶合金には 2.50 A 以上の電流を流すことで、形状回復温度である 50~60 °C 以上の温度にすることができることを確認した。

表 20 φ 0.5mm の形状記憶合金へ通電したときの電流に対する温度

電流[A]	電圧[V]	温度[°C]
0.50	0.8	40
1.00	1.7	67
1.50	2.6	105
2.00	3.6	163

表 21 φ 1.0mm の形状記憶合金へ通電したときの電流に対する温度

電流[A]	電圧[V]	温度[°C]
0.50	0.3	30
1.00	0.6	31
1.50	1.0	39
2.00	1.3	56
2.50	1.5	64
3.00	1.8	88
3.50	2.1	109
4.00	2.4	132

### C. 2. 2 形状記憶合金の形状回復量計測実験

形状記憶合金の形状回復力計測実験の予備実験の結果を以下に示す。ここでは、チューブに負荷した荷重よりチューブに負荷した圧力を決定した。板がチューブを完全に押しつぶしたと考えて、負荷している面積を

$$(\text{チューブの内径の円周の半分}) \times (\text{板の幅}) = (12.7 \times \pi / 2) \times 1 = 19.9 \text{ [mm}^2\text{]}$$

として、負荷した圧力を決定した。チューブに圧力を負荷したときに計測したチューブの内圧を図 43 に示す。近似曲線より、形状記憶合金の形状回復計測実験において計測した形状回復力が  $x$  MPa であったとき、実際の形状回復力  $y$  MPa を次の式で求める。

$$y = 22.7x + 0.0910 \quad \dots \dots \dots (6)$$

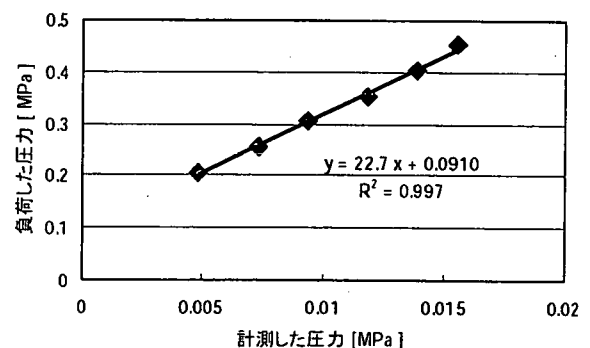


図 43 負荷した圧力に対する計測したチューブ内の圧力

圧力計によって計測した φ 0.5 mm の形状記憶合

金の形状回復力を図 44 に、 $\phi 1.0\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力を図 45 に示す。

圧力計で計測した  $\phi 0.5\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力は  $1.81\text{ kPa}$  となり、 $\phi 1.0\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力は  $8.00\text{ kPa}$  となった。補正後の  $\phi 0.5\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力  $0.132\text{ MPa}$  で、 $\phi 1.0\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力は  $0.273\text{ MPa}$  であった。このことから、形状回復力は形状記憶合金の太さが太くなると大きくなり、補正後の  $\phi 0.5\text{ mm}$  の形状記憶合金に対する  $\phi 1.0\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力は  $2.07$  倍となった。

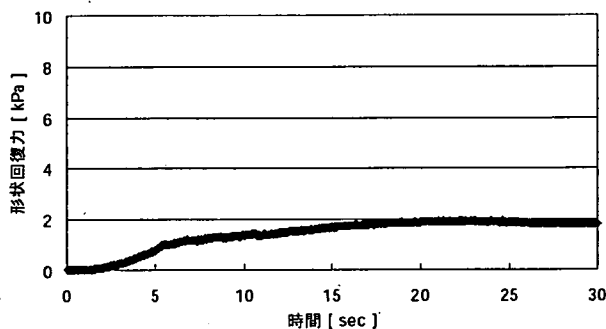


図 44 補正前の  $\phi 0.5\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力の変化

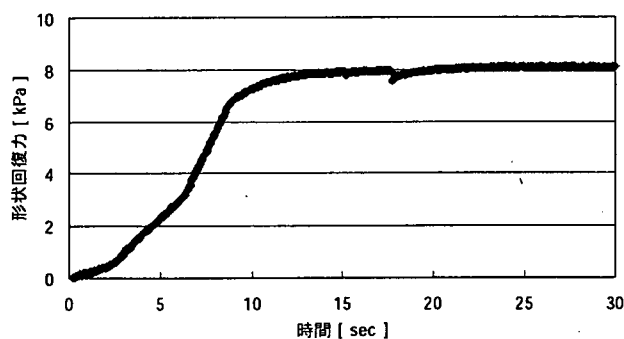


図 45 補正前の  $\phi 1.0\text{ mm}$  の形状記憶合金の形状回復力の変化

### C. 2. 3 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

製作したボルト締めランジュバン式振動子 type1 の振動振幅を計測した結果を図 46 に示す。製作したランジュバン式振動子 type2 の振動振幅を計測した結果を図 47 に示す。“全振幅”は片振幅の 2 倍の値と定義する。

実験結果より、製作したボルト締めランジュバン式振動子 type1 と type2 の共振周波数と共振周

波数における全振幅は表 22 のようになった。

表 22 製作した振動子の共振周波数と共振周波数における全振幅

	振動子 type1	振動子 type2
共振周波数 [kHz]	23.4	15.2
全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]	2.14	1.72

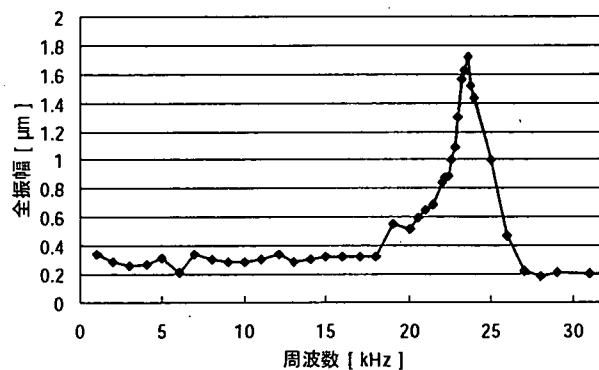


図 46 振動子 type1 の振動振幅の計測結果

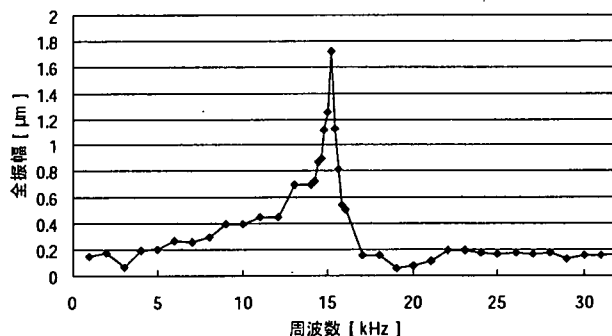


図 47 振動子 type2 の振動振幅の計測結果

また、振動子の実験結果と解析結果を図 48 と図 49 で比較する。共振周波数以外の全振幅は  $1\text{ kHz}$  のときの値とした。振動子 type1 と振動子 type2 の共振周波数の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では  $3.54\%$ 、振動子 type2 では  $3.18\%$  の差があった。また、振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では最大  $68.8\%$  であり、振動子 type2 では最大  $0.756\%$  の差があった。

表 23 振動子 type1 の実験結果と解析結果

	実験結果	解析結果
共振周波数 [kHz]	23.4	22.6
共振周波数における全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]	2.14	6.83
共振周波数以外での全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]	0.216	0.796

表 24 振動子 type2 の実験結果と解析結果

	実験結果	解析結果
共振周波数 [kHz]	15.2	15.7
共振周波数における全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]	1.72	7.04
共振周波数以外での全振幅 [ $\mu\text{m}$ ]	0.147	0.798

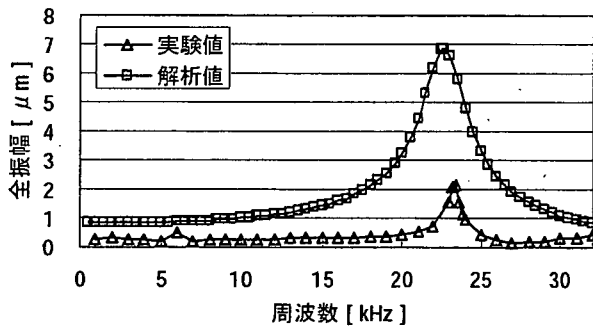


図 48 振動子 type1 の実験結果と解析結果

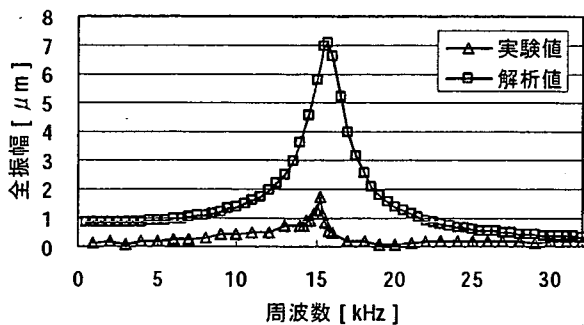


図 49 振動子 type1 の実験結果と解析結果

## D. 考察

### D. 1 ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析

#### D. 1. 1 圧電セラミックスを組み込む位置に関する解析

圧電セラミックスを組み込む位置が振動子の中央に近いほど、共振周波数は低下し、圧電セラミックスを組み込む位置を振動子の中央に配置することで、共振周波数が最大 37.1% 低下することを確認した。この結果から、圧電セラミックスの位置を振動子の中央に配置することで、振動子の共振周波数の低下を図ることができると考える。

#### D. 1. 2 振動子の全長に関する解析

ボルト締めランジュバン式振動子の全長を 30mm から 70mm まで変更したとき、全長を長くするほど共振周波数が低下した。この関係から、振動子の全長を長くするほど、共振周波数を下げることが可能といえる。これは、両端自由の丸棒の共振周波数が音速と全長の比によって決定するという関係していると考えられる。

#### D. 1. 3 圧電セラミックスを組み込む部分の大きさに関する解析

圧電セラミックスを組み込む空洞部分の幅を 3~9mm まで大きくしていくと、共振周波数は低下していき、最大 66.0% 低下することを確認した。これは、空洞部分の幅を大きくすると空洞の側面部分の断面積が小さくなり剛性が低下することで、共振周波数が低下したと考える。このため、振動子の圧電セラミックスを組み込む部分の剛性を下げていくほど共振周波数を下げることができる。しかし、共振周波数を下げるために圧電セラミックスを組み込む部分の幅を大きくして剛性を下げ過ぎると、圧電セラミックスを組み込む部分が破断してしまう恐れがある。

#### D. 1. 4 製作するボルト締めランジュバン式振動子に関する解析

設計したボルト締めランジュバン式振動子を解析したとき、振動子 type1 の共振周波数は 22.6kHz、振動子 type2 の共振周波数は 15.7kHz であった。これは、振動子 type1 が振動子 type2 に比べて、全長が短かったことによるものと考えられる。

## D. 2 形状記憶合金の通電加熱実験

形状記憶合金に通電加熱をすることで、形状記憶合金を形状回復温度 50~60 °Cまで加熱することが可能であることを確認した。さらに、形状記憶合金に流す電流を大きくすることで、融着条件である 130 °C以上の温度に加熱することが可能であることを確認した。このことから、形状記憶合金に通電加熱することで、形状記憶合金を形状回復させることと、融着に必要な熱を与えることができると思う。

## D. 3 形状記憶合金の形状回復力計測実験

形状記憶合金の太さが大きくなると、形状記憶合金の形状回復力が大きくなることを確認した。 $\phi 0.5$  mmの形状記憶合金に対する $\phi 1.0$  mmの形状記憶合金の形状回復力は約2倍であったことから、形状記憶合金の線の太さと形状回復力は線形関係にあると考える。また、形状記憶合金の形状回復力は、形状記憶合金の変形量が大きいほど大きくなることと、形状回復直後のとき最大になるという性質を持つ。よって、形状記憶合金の線の太さを太くすることと、蛇腹状の形状記憶合金を小さくたたむように変形させること、形状回復直後に形状回復力が伝わるような回復形状にすることで、形状記憶合金を利用して目標の圧力 0.75 MPaを与えることが可能であると思う。

## D. 4 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

振動子の共振周波数の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では3.54%、振動子 type2 では3.18%の差があった。これは、解析モデルではスペーサを振動子と一体化され固定されているが、実験ではスペーサは完全に固定されていない。このことによって、共振周波数の実験値と解析値に差が生じたと思う。

また、振動子の振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では最大68.8%であり、振動子 type2 では最大75.6%の差があった。この原因は、解析モデルにおける圧電セラミックスは、振動子の中心軸と平行になるように設置されて面に対して垂直に圧力を加えるように設定し、実験では圧電セラミックスが中心軸と完全に平行になるように設置されていなかったためである。よって、この圧電セラミックスの設置時の傾きによって、圧電セラミックスから振動子の中心軸方向に与えられる力が小さくなり、振動振幅が解析

値より小さくなったと考える。

ボルト締めランジュバン式振動子についての実験値と解析値を比較した結果において、振動振幅については50%以上の差があることから振動振幅を解析によって求めることが困難といえる。しかし、共振周波数については、実験値と解析値の差が5%以内であったことから、ボルト締めランジュバン式振動子の設計において、目的の共振周波数を持たせることを目的とした有限要素法の解析は有用であると思う。

## E. 結論

本研究では、胸部大動脈瘤の治療法であるステントグラフト内挿術の支援の一環として、血管とステントグラフトを融着するカテーテル型ステント融着マニピュレータの実現の検討を行った。そのために、ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析と形状記憶合金の通電加熱実験、形状記憶合金の形状回復力測定実験、ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験を行った。それらの結果より、融着に必要な熱および圧力、振動を発生する性能をカテーテル型ステント融着マニピュレータに与えることが可能であることを検証した。その結果、以下のことが判明した。

- 通電加熱によって形状記憶合金を形状回復に必要な温度や、融着に必要な温度まで加熱できることを確認するために、形状記憶合金に通電加熱しその温度を計測する実験を行った。その結果、形状回復温度である50~60 °Cまで通電加熱することが可能であり、さらに電流を増やすことで融着に必要としている温度 130°Cまで加熱できることが可能であることを確認した。よって、製作した形状記憶合金に通電することで融着に必要な熱を与えることが可能であると思う。
- 製作した形状記憶合金が融着に必要な圧力を発生することができることを確認するために、形状回復力を計測する実験を行った。その結果より、形状記憶合金の太さを太くすることと変形量を大きくすること、形状回復直後に力を与える形状にすることで目標の圧力 0.75 MPaを与えることが可能であると思う。
- 振動解析を元にした設計によりボルト締めランジュバン式振動子を製作し、製作した振動子の振動振幅の計測実験を行った。この実験において、製作した振動子の振動の最大の全振幅（片振幅の2倍）が2.14 $\mu$ mとなり、融着に必要な全振幅の目標値 1.0  $\mu$ mを満足するこ

とができた。よって、融着に必要な振動性能を製作したボルト締めランジュバン式振動子によって発生することが可能であると考える。

以上の研究成果から、製作した装置によって目標の熱、圧力、振動を発生することが可能であることがわかった。本研究により、エンドリークを防止するカテーテル型ステント融着マニピュレータの基本的設計を行えた。

## **F. 研究発表**

### **1. 論文発表**

無し

### **2. 学会発表**

河野貴宏、増澤徹、加藤綾子、濱口崇志、尾関和秀、木村孝之、岸田晶夫、木村剛、樋上哲哉、佐藤裕一郎、山本芳郎、カテーテル型ステント融着マニピュレータに関する開発研究、人と福祉を支える技術フォーラム 2008、p32、2008.3.1



## A. 研究目的

炭素系薄膜であるダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon : DLC) 膜は、生体適合性、化学的安定性、低摩擦係数という優れた特性から、切削工具やハードディスクなど幅広く産業分野で応用されている。近年は、その優れた抗血栓性から、医療材料としても注目されている。

また、フッ素を添加することで、薄膜の軟化による基板への追従性の向上、疎水性上昇による組織付着防止及び抗血栓性の向上が報告されている。

本研究では、ステントグラフト表面の抗血栓性の向上及び融着装置先端部と組織部の融着防止を目的として、ステンレス及びフッ素樹脂 (PTFE) 基板表面に DLC 膜及びフッ素添加 DLC 膜 (F-DLC) の成膜を行い、その化学組成及び機械的特性の評価を行った。

## B. 研究方法

### B. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、炭素粉末を用い、様々な条件 (放電電力、放電圧力) でコーティングを行った。各条件は表 1 に示す。基板には Si 基板を用い、コーティング後、表面粗さ形状測定機にて膜厚を測定し、蒸着速度を算出した。

また、DLC構造を分析するため、コーティングした試料を、レーザラマン分光光度計 (NRS-2100、日本分光株式会社) で測定し、DLC成膜条件を割り出した。測定条件は、レーザ光波長 : 514.

54[nm]、波数分解能 : 0.82[cm<sup>-1</sup>]、露光時間 : 60[sec]とした。

表 1 コーティング条件

	成膜
ガス	Ar、CH <sub>4</sub> 、CF <sub>4</sub>
圧力 [Pa]	13、30、50
電力 [W]	300
基板距離 [mm]	45

### B. 2 試料作製

基板には、PTFE (ニチアス株式会社製 ナフロンシート TOMBO-9000) 及び SUS316 (株式会社ニラコ製) 基板を使用した。各基板とも、アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行ったものを用いた。

DLC膜は、内部応力が高く、基板への付着強度が低いという問題がある。そこで、本研究では、

DLCコーティング前にプラズマ及びSi中間層による前処理を試み、その後にDLCコーティングを行った。膜厚はすべて0.1μmとした。また、プラズマ前処理後、前処理による基板表面の変化を分析するため、XPS分析を行った。測定には JPS-9000MC (JEOL) を用い、X線源にMgK<sub>α</sub>線、電圧 : 10.0[kV]、電流 : 10.0[mA]を用いた。

表 2 コーティング条件

	前処理		成膜
原料ガス	N <sub>2</sub>	Si スパッタ	CH <sub>4</sub> 、CF <sub>4</sub>
ガス流量 [sccm]	45	10	45
圧力 [Pa]	13~50	5	13
電力 [W]	250	100	250
基板間距離 [mm]	45	45	45
CF <sub>4</sub> の割合 [%]			0、20、40、60、80

また、図 1 に作製した試料を、表 3 に各試験に用いた試料を示す。

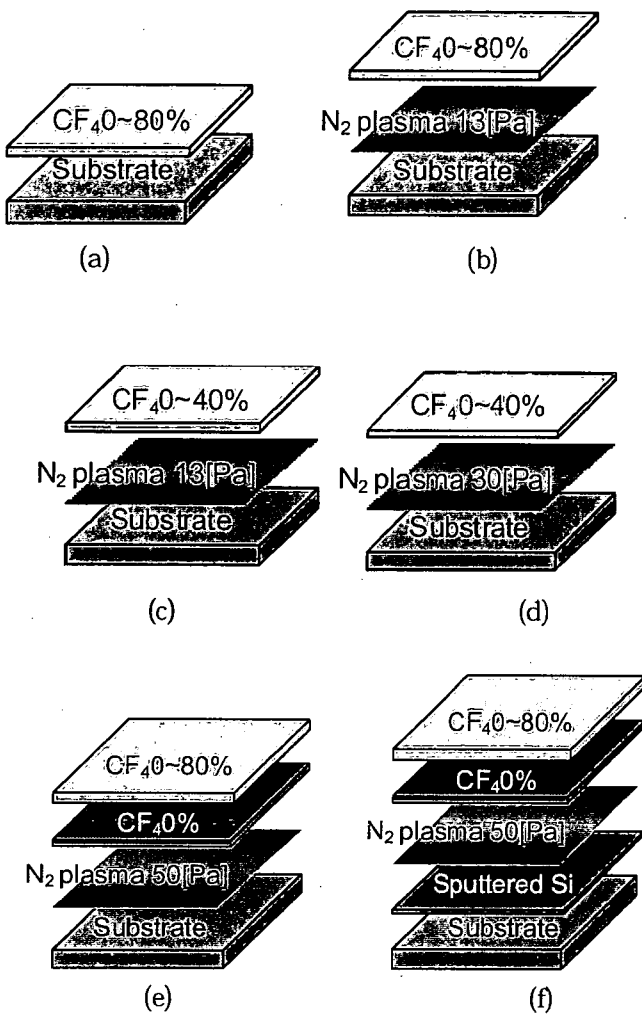


図1 コーティング手順

### B. 3 付着強度測定試験

#### B. 3. 1 引っ張り試験

膜と基板との付着強度を測定するため引張試験を行った。引張試験装置は、株式会社オリエンテック製のテンシロン万能試験機 RTM-1T を用いた。引張試験部を、図2に示す。試料にアルミ円柱(直径:  $D=6\text{mm}$ )を接着剤(住友スリーエム製 SW2214)で接着させ、ジグで試料を固定する。そして、アルミ円柱を速度  $1[\text{mm}/\text{min}]$  で引張り、試料から取れたときの力  $[\text{N}]$  を測定した。測定された荷重値を剥離した面積で除したものを付着強度  $[\text{MPa}]$  とした。

測定基板には、表2に定義する試料を用いた。また、HA 薄膜の膜厚をいずれも  $1.0\mu\text{m}$  とした。

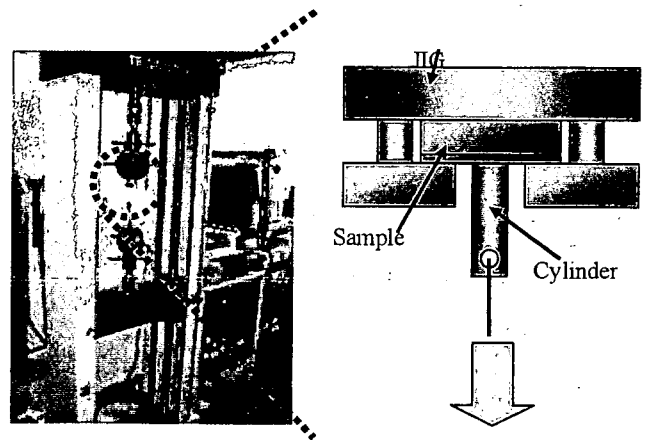


図2 引っ張り試験部

表3 各試験に用いる試料

試験	基板	コーティング方法
XPS	Si	(a)
引張試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(c)
スクラッチ試験	SUS316	(c)、(d)、(e)、(f)
Ball-on disc 試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(c)、(d)、(e)
接触角試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(e)
	Si	(e)
表面観察	PTFE	(a)、(b)

#### B. 3. 2 スクラッチ試験

本付着強度測定法は、引っ張り試験と並び付着強度測定法として一般化した方法である。原理は、サンプル表面に圧子を加重を増加させながら移動し、膜が剥離した加重値を付着強度とするものである。測定器には、レスカ社製の超薄膜スクラッチ試験機(CSR-2000型)を用いた。測定条件は表4に示す。

表4 スクラッチ条件

スタイラス $[\mu\text{m}]$ (先端ダイヤモンド形状)	R25
バネ定数 $[\text{g}/\text{mm}]$	100
スクラッチ速度 $[\mu\text{m}/\text{s}]$	10
荷重印加速度 $[\text{mN}/\text{s}]$	0.83
励振周波数 $[\text{Hz}]$	30
励振幅 $[\mu\text{m}]$	100

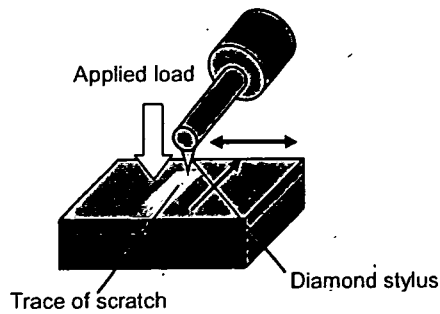


図3 スクラッチ試験装置概略図

### B. 3.3 Ball-on Disc 試験

耐摩耗性及び膜の付着強度評価のために Ball-on disc 試験を行った。図5に本実験で用いた試験機を示す。回転部となる回転ディスク上に試料を固定し、回転ディスク上部のアーム先端に摺動面となるステンレス球（直径:D=3.96mm）をセットする。そして、回転ディスクを一定速度で回転させることにより、試料の摺動性及び密着性を評価することができる。本実験で行った試験条件を表5に示す。また、ステンレス球は測定の度に新しいものと交換した。

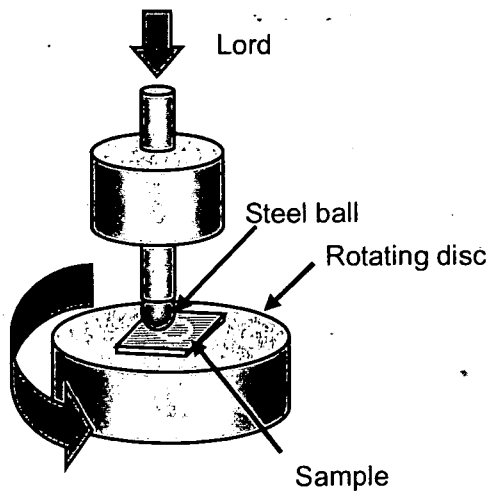


図4-a Ball-on Disc 試験機



図4-b 本実験で使用した Ball-on disc 試験装置

表5 Ball-on Disc 試験条件

試料ボール	ステンレス球 (D=3.96mm)
荷重[N]	0.5
回転速度[rpm]	100
回転半径[mm]	2
試験時間[min]	5

### B. 2.4 接触角測定試験

F-DLC 膜の疎水性を評価するため、DLC 膜及び基板前処理後の基板表面の接触角を測定した。接触角とは、固体表面に液体を滴下し、液体の曲面に接線を引いたとき、この接線と固体表面のなす角のことである。接触角  $\theta$  は、固体と液体の表面張力および固/液の界面張力の釣り合いによって決まり、次のような Young の式が成り立つ

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

ここで、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_l$ 、 $\gamma_{sl}$  はおのおの固体、液体の表面張力および固/液の界面張力である。固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力が小さいと、液体は  $\gamma_s$  に引張られて平らな形（小さな接触角）になり、よくぬれる。その逆のときは接触角が大きくなり、液体をはじく。

試験は、マイクロピペットを用いて、蒸留水（2  $\mu$ l）を試料に滴下する。水滴の量が 4 [ $\mu$ l] 以下の場合には、水滴の形状は球の一部とみなせるので、図5のように、試料と水滴の接地部 A から水滴の頂点 B の線 AB を引き、線 AB と試料表面の角度  $\theta/2$  を読み取り、これを 2 倍することにより接触角  $\theta$  を求めた。図中の r は、水滴が試料に接している面の半径である。

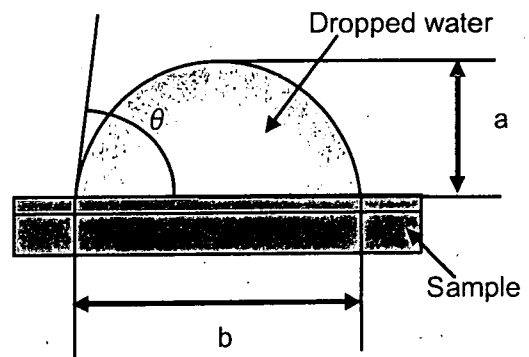


図5 接触角測定

## B. 2. 5 表面観察

DLC および F-DLC 膜表面の様子を調査するために、走査電子顕微鏡 (SEM) 像による表面観察を行った。装置は、日本電子株式会社製 JSM-5600LV を用いて行った。なお、加速電圧は 15kV で 2 次電子像の観察を行った。

## C 実験結果

### C. 1 蒸着速度測定結果

$CF_4$  の割合を変化させてコーティングを行ったときの蒸着速度変化を図 6 に示す。結果より、 $CF_4$  の割合を変化させてコーティングを行った場合、 $CF_4$  の割合の変化に対して、蒸着速度は影響されないということが確認できる。

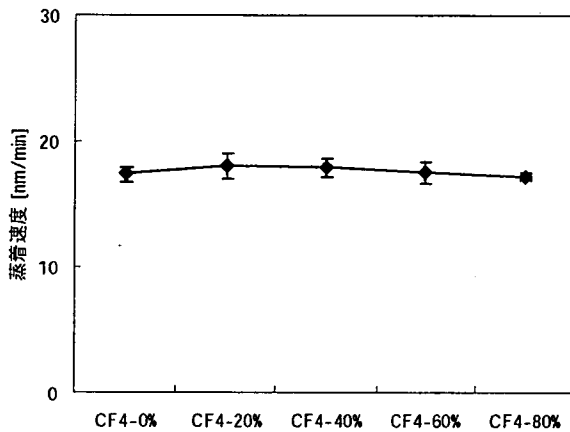


図 6 蒸着速度

### C. 2 ラマンスペクトル測定結果

図 7 にラマンスペクトルを示す。図 7 より、 $1350[cm^{-1}]$  付近の D バンドと、 $1550[cm^{-1}]$  付近の G バンドが  $CF_4$  60% までは確認でき、DLC が成膜されていることがわかる。 $CF_4$  80% ではピークが確認できなかった。

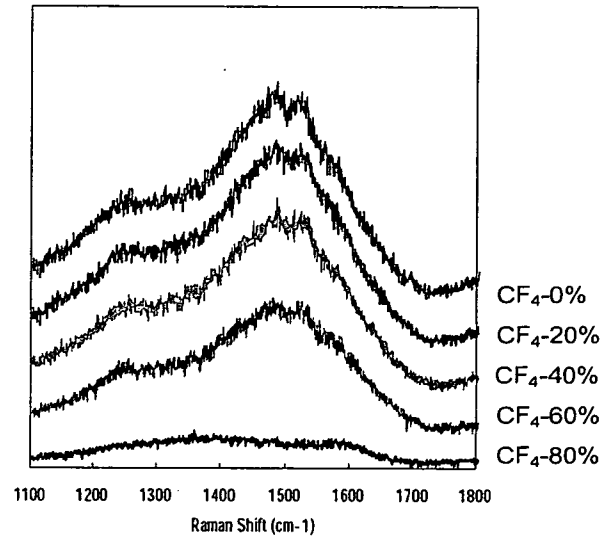


図 7 ラマンスペクトル

### C. 2. 3 XPS 測定結果

C1s の C-C 結合ピークの X 線光電子分光分析結果を図 8、F1s の C-F 結合ピークの結果を図 9 に示す。図 8 より、 $CF_4$  の割合を増やしていくと、C-C 結合が減少していることがわかる。また、図 9 より  $CF_4$  の割合を増やしていくと、C-F 結合が増加していることがわかる。

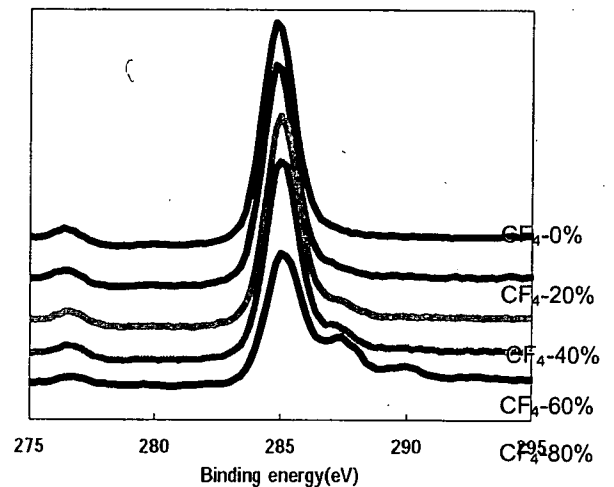


図 8 C1s C-C 結合ピーク

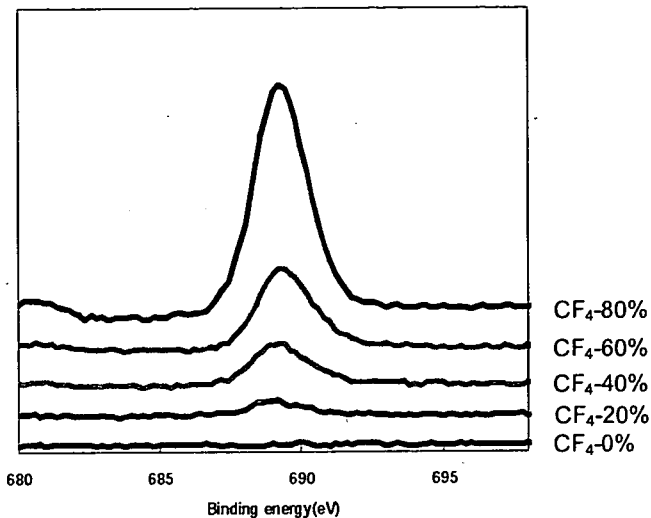


図9 F1s C-F結合ピーク

### C. 2. 5 引張り試験結果

PTFE、SUS316の引張り試験結果を図10、図11に示す。また図12、図13、図14、図15、図16にPTFEの引張痕及び引張痕のラマンスペクトルを示す。図10より、N<sub>2</sub>プラズマ前処理を行うことで、付着強度が向上していることがわかる。また、N<sub>2</sub>前処理をしていない試料では、CF<sub>4</sub>の割合を増えると付着強度が向上する傾向にあるが、一方N<sub>2</sub>前処理をした試料では、CF<sub>4</sub>の割合が増えると付着強度が減少した。

図12、図13、図14、図15、図16より、引張痕が確認できる。また、ラマンスペクトルより薄膜が剥がれていることも確認できる。

図11より、SUS316基板では、コーティングが剥離してしまうため、CF<sub>4</sub>60%、80%での付着強度を測定することができなかった。DLC膜は金属基板との付着強度が問題になっており、N<sub>2</sub>プラズマ前処理を行わない場合はコーティングが剥離してしまう。さらにN<sub>2</sub>プラズマ前処理を行った場合でも、CF<sub>4</sub>の割合を増加させてコーティングを行うと、剥離してしまう。CF<sub>4</sub>40%までは測定することができたが、CF<sub>4</sub>の増加とともに付着強度は下がっている。

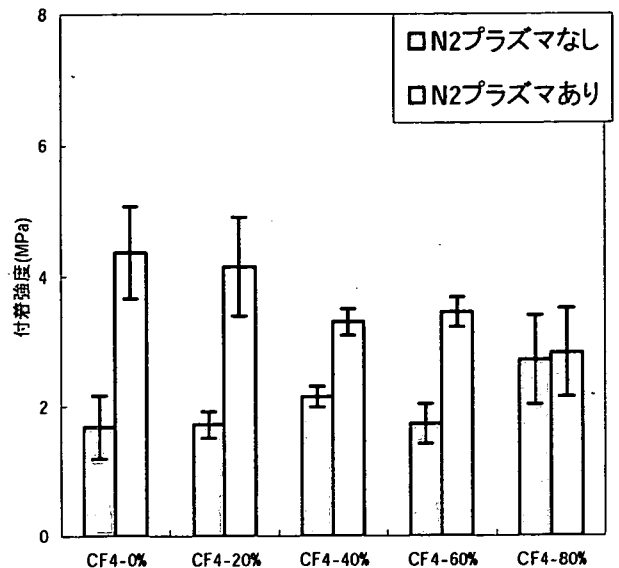


図12 DLC/PTFEの付着強度

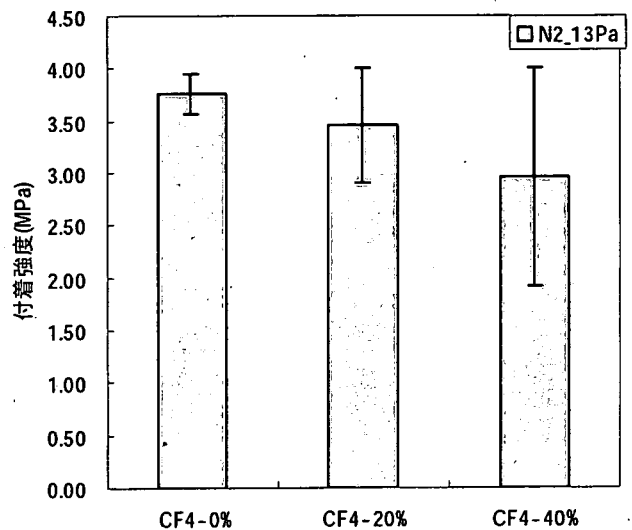


図13 DLC/SUS316の付着強度

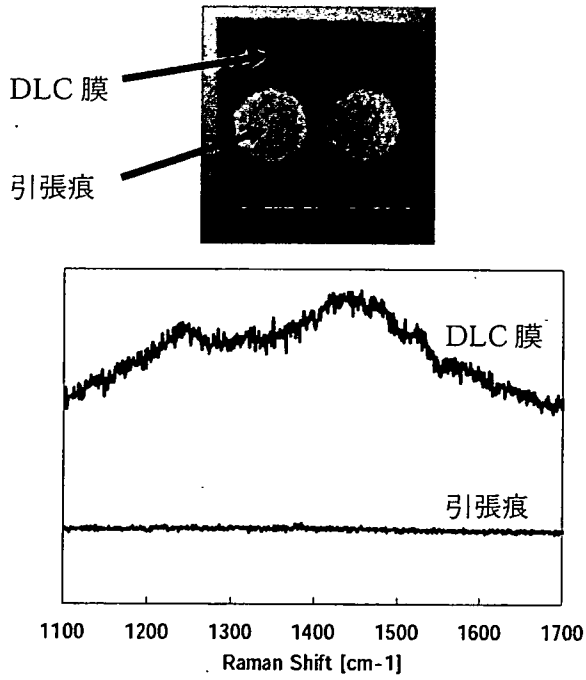


図 12  $CF_4$ 0% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

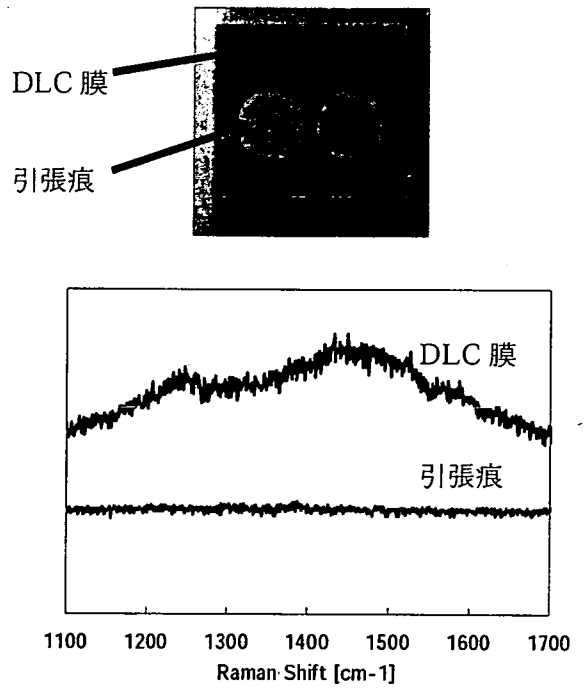


図 14  $CF_4$ 40% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

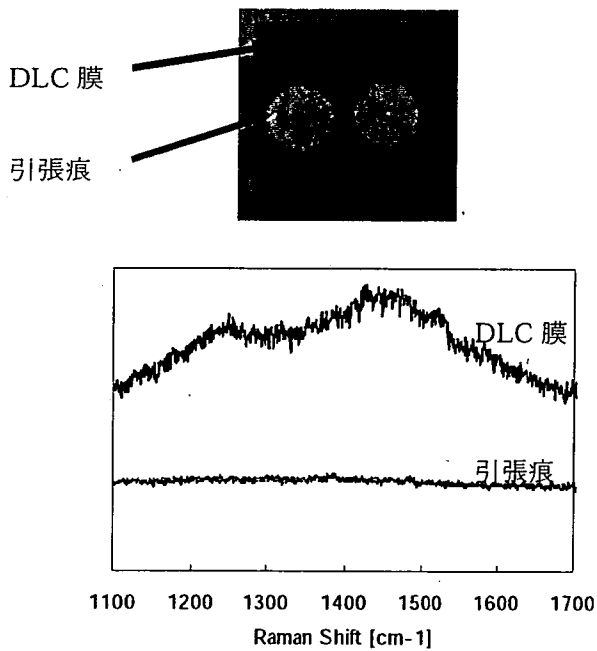


図 13  $CF_4$ 20% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

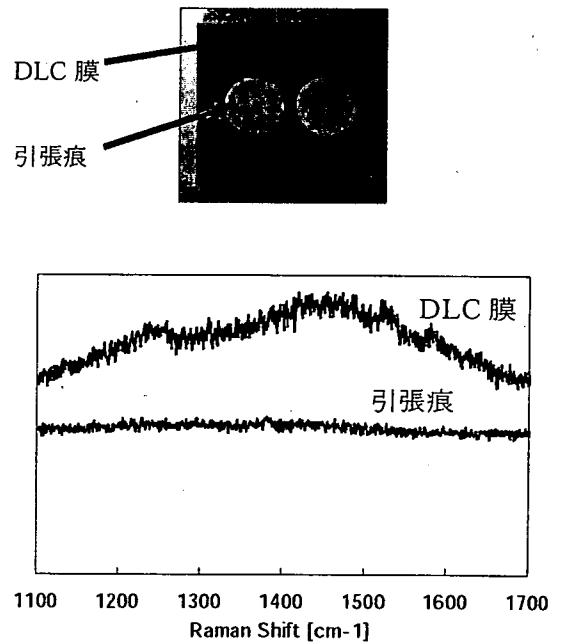


図 15  $CF_4$ 60% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

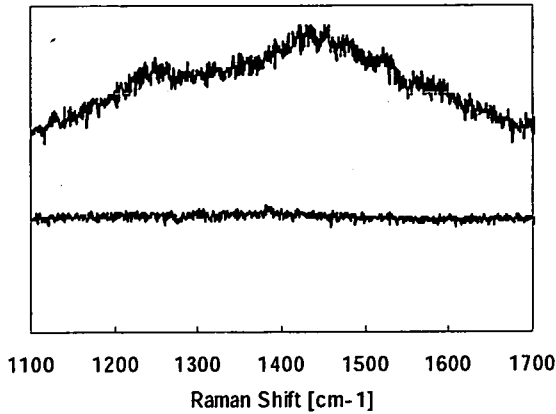
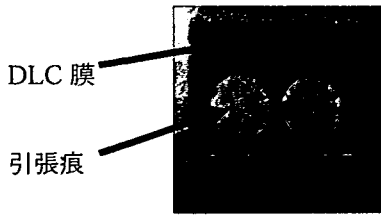


図 16 CF<sub>4</sub>80% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

### C. 2. 6 スクラッチ試験結果

表6、図17、図18に各試料の臨界剥離荷重を示す。

SiスパッタリングN<sub>2</sub>プラズマ前処理50[Pa]、N<sub>2</sub>プラズマ前処理50[Pa]、N<sub>2</sub>プラズマ前処理13[Pa]、N<sub>2</sub>プラズマ前処理30[Pa]各試料の結果をそれぞれ図19～図23、図24～図28、図29～図31、図32～図34に示す。図中の青いグラフは、印加荷重を示し、赤色のグラフは、摩擦力相当の出力信号を示している。また、図中の×印は剥離した地点を示し、矢印はスクラッチ方向を示している。

図17より、CF<sub>4</sub>0%、20%のとき、N<sub>2</sub>プラズマ前処理30[Pa]の試料はN<sub>2</sub>プラズマ前処理13[Pa]と比較して劣っているものの、CF<sub>4</sub>40%では上回っている。

図18より、中間層として、Siをスパッタリングした試料は、していない試料と比べてCF<sub>4</sub>0%のときを除いて大幅に臨界剥離荷重が向上していることがわかる。また、どちらの場合でもCF<sub>4</sub>60%のとき最大となっている。

図19から図34より、剥離の様子を確認することができる。

表 6 各試料の臨界剥離荷重値 (単位: mN)

試料		平均値	標準偏差
SiスパッタN <sub>2</sub> 50Pa	CF <sub>4</sub> 0%	1.40	0.10
	CF <sub>4</sub> 20%	5.47	2.27
	CF <sub>4</sub> 40%	21.13	6.95
	CF <sub>4</sub> 60%	27.97	6.16
	CF <sub>4</sub> 80%	19.60	7.73
N <sub>2</sub> 50Pa	CF <sub>4</sub> 0%	5.90	1.95
	CF <sub>4</sub> 20%	2.50	0.92
	CF <sub>4</sub> 40%	5.10	2.21
	CF <sub>4</sub> 60%	8.30	4.28
	CF <sub>4</sub> 80%	5.30	4.06
N <sub>2</sub> 13Pa	CF <sub>4</sub> 0%	8.03	3.57
	CF <sub>4</sub> 20%	11.03	1.78
	CF <sub>4</sub> 40%	4.47	1.87
N <sub>2</sub> 30Pa	CF <sub>4</sub> 0%	2.80	1.39
	CF <sub>4</sub> 20%	9.87	3.34
	CF <sub>4</sub> 40%	8.00	1.59

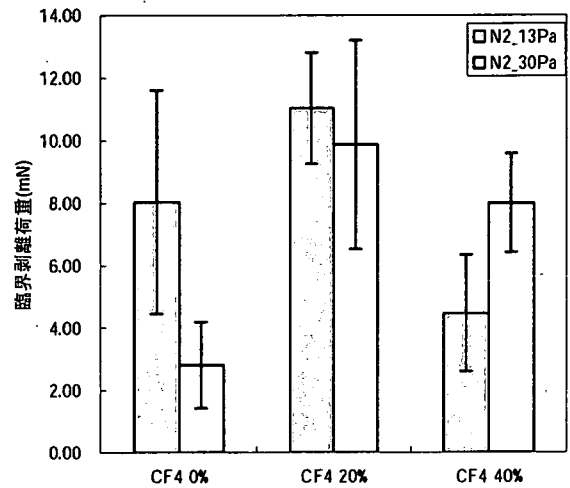


図 17 DLC/N<sub>2</sub>プラズマ処理 13、30[Pa]/SUS316 の臨界剥離荷重

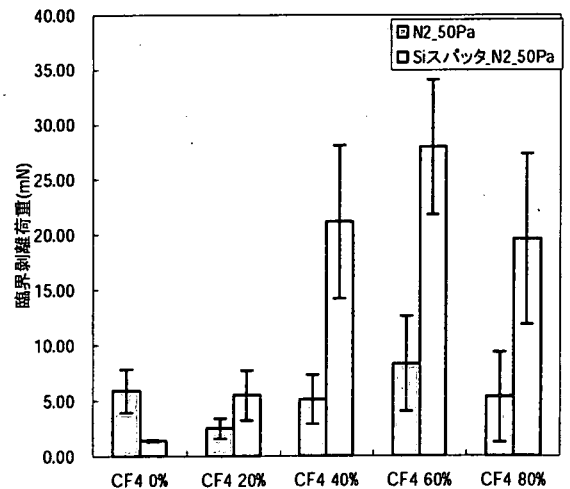


図 18 DLC/SUS316 の Si スパッタリングあり・なしでの臨界剥離荷重

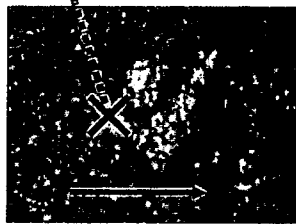
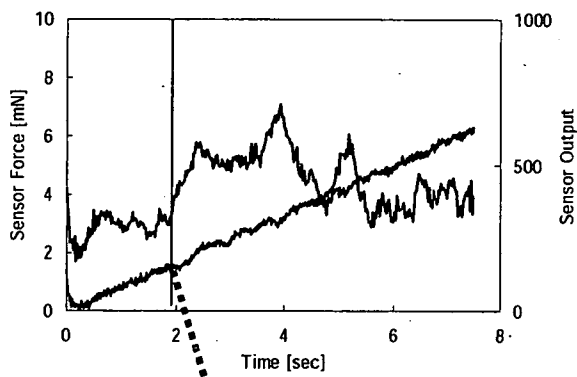


図 19 Si スパッタリング/ $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 0%

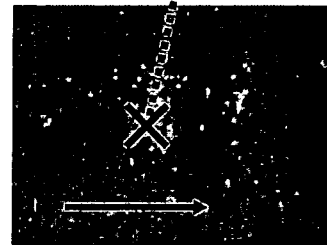
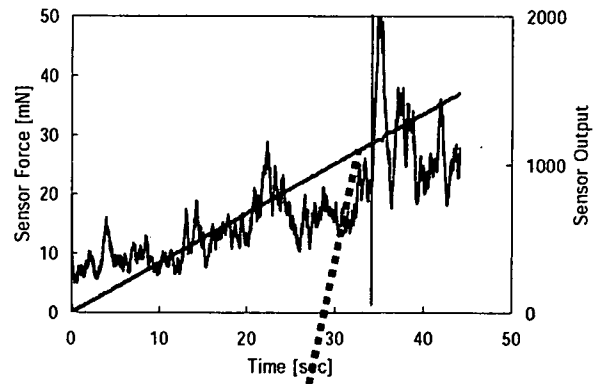


図 21 Si スパッタリング/ $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 40%

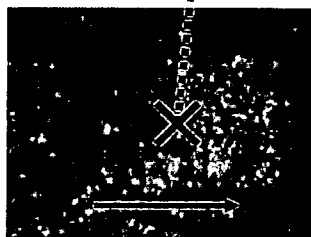
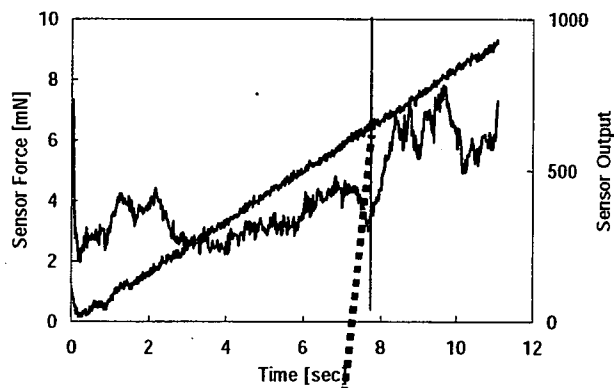


図 20 Si スパッタリング/ $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 20%

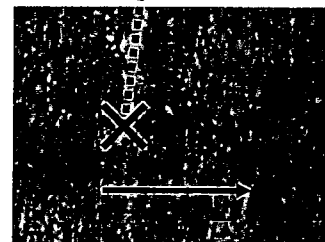
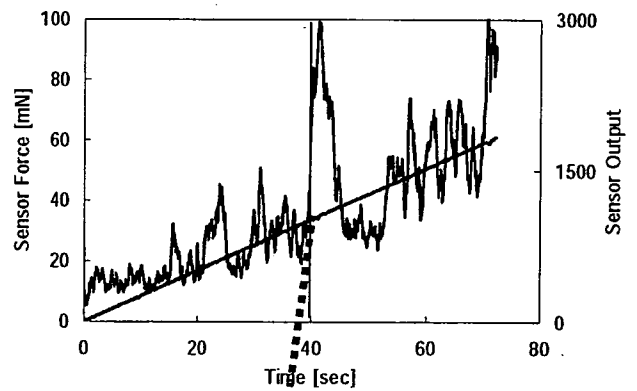


図 22 Si スパッタリング/ $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 60%



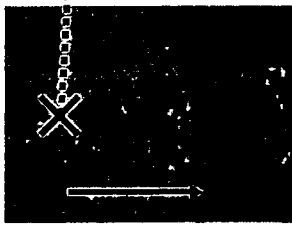
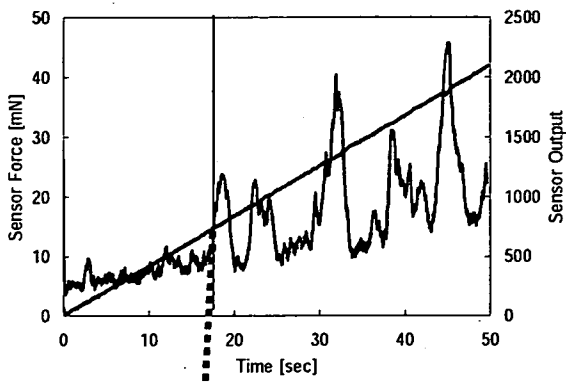


図 23 Si スパッタリング/ $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 80%

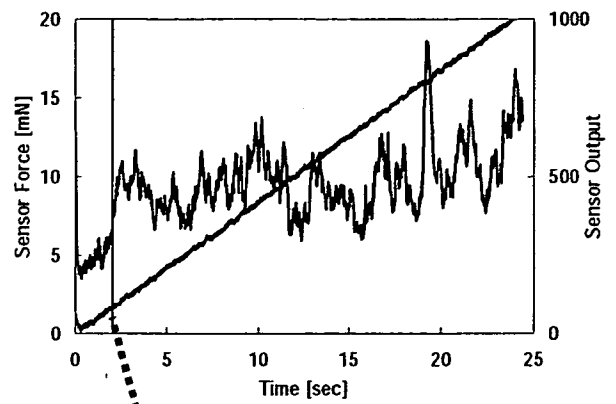


図 25  $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 20%

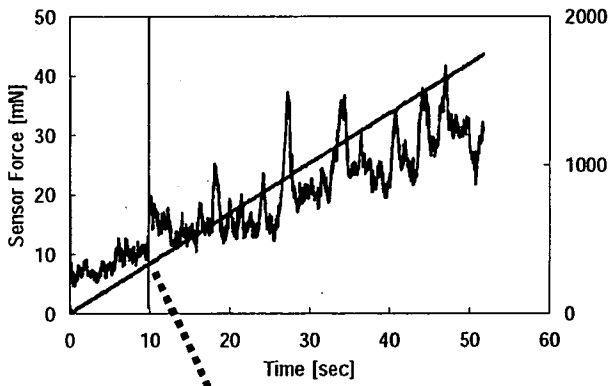


図 24  $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 0%

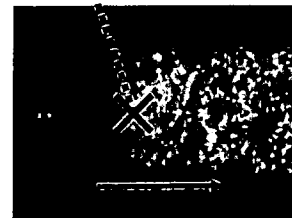
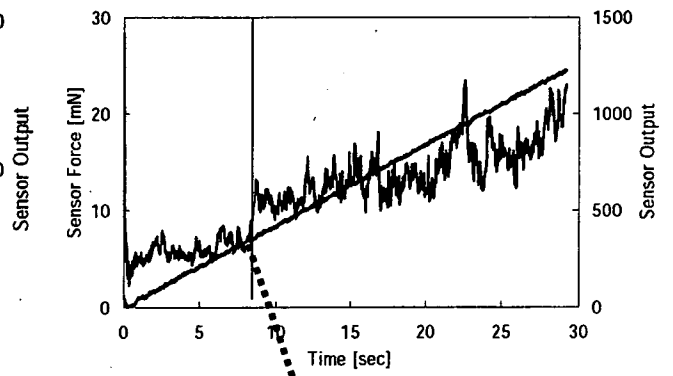


図 26  $N_2$ 50 [Pa]/ $CF_4$ 40%

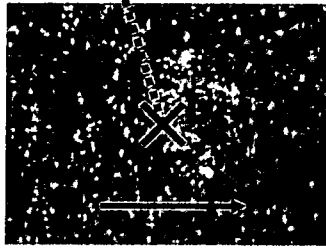
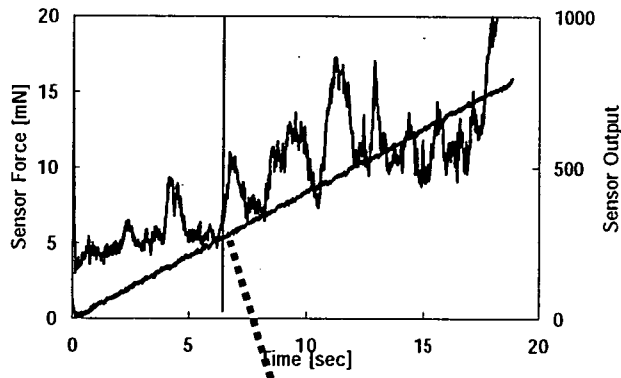


図 27 N<sub>2</sub>50 [Pa]/CF<sub>4</sub>60%

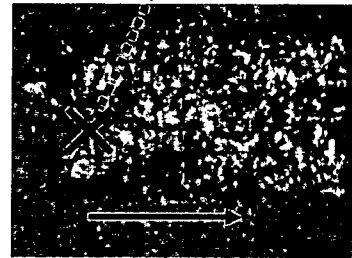
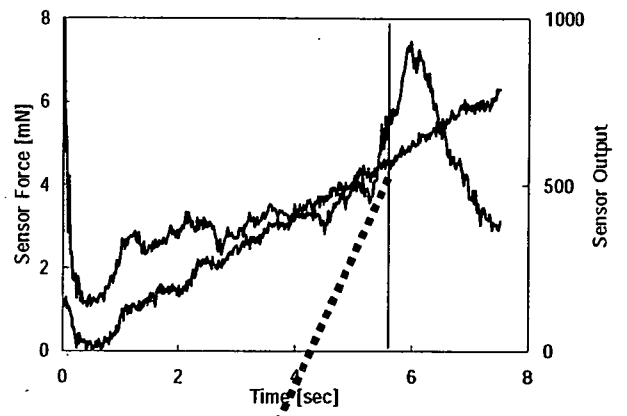


図 29 N<sub>2</sub>13 [Pa]/CF<sub>4</sub>0%

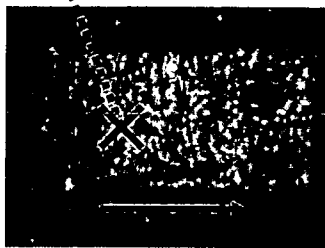
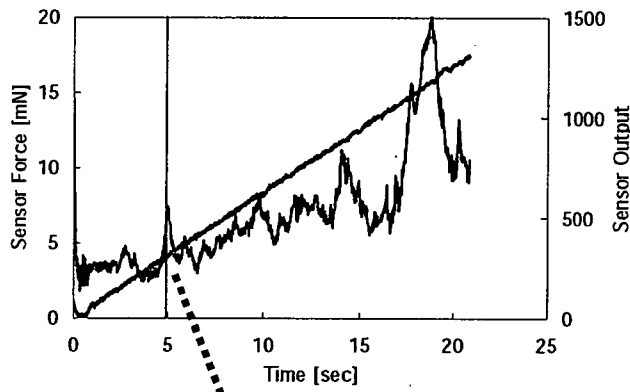


図 28 N<sub>2</sub>50 [Pa]/CF<sub>4</sub>80%

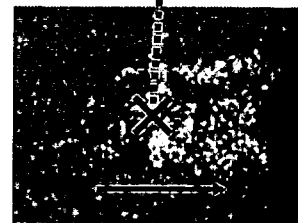
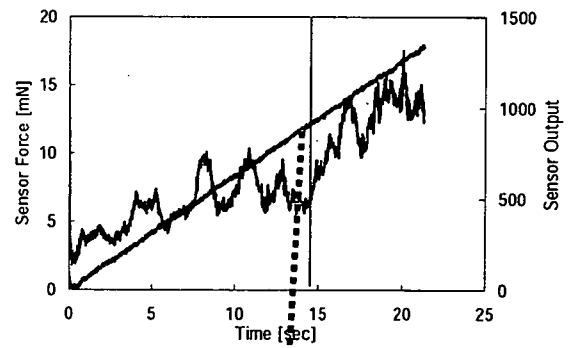


図 30 N<sub>2</sub>13 [Pa]/CF<sub>4</sub>20%

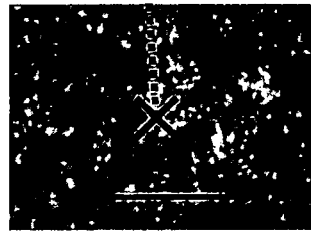
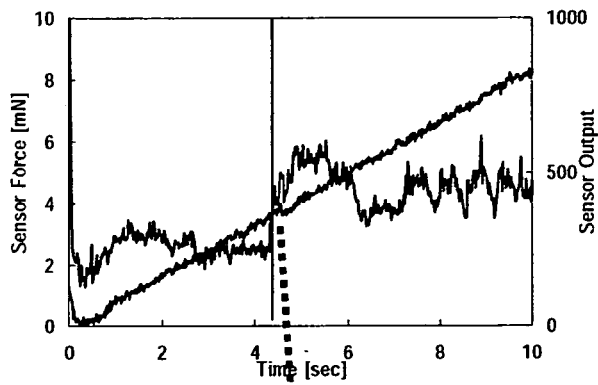


図 31 N<sub>2</sub>13 [Pa]/CF<sub>4</sub>40%

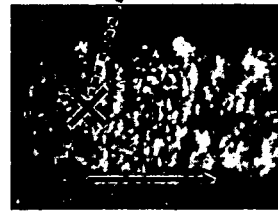
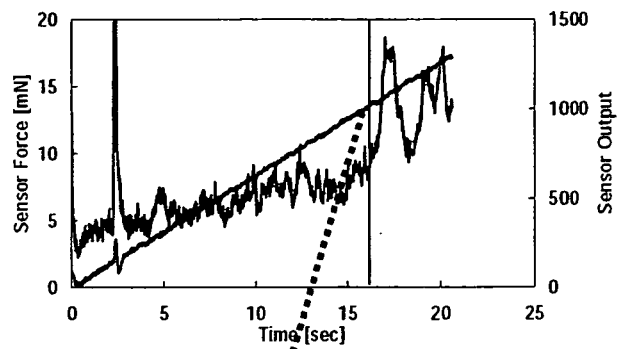


図 33 N<sub>2</sub>30 [Pa]/CF<sub>4</sub>20%

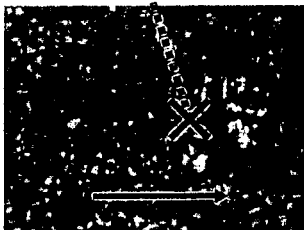
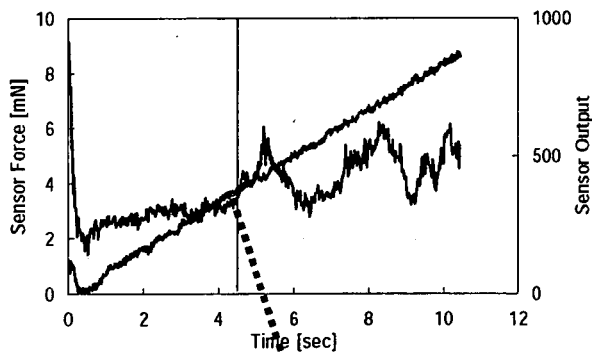


図 32 N<sub>2</sub>30 [Pa]/CF<sub>4</sub>0%

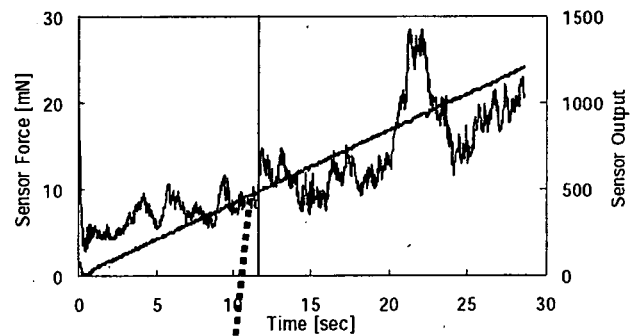


図 34 N<sub>2</sub>30 [Pa]/CF<sub>4</sub>40%

### C. 2. 7 接触角測定結果

図 35 に SUS316 基板に N<sub>2</sub> プラズマ処理したときの接触角を示す。

PTFE、SUS316、Si 基板の DLC 膜上の接触角試験結果を図 36、図 37、図 38、に示す。また、図 39 に PTFE の結果をまとめたもの、図 40 に全ての結

果をまとめたものを示す。

図 36、図 39 の PTFE の結果より、DLC をコーティングしていない、未処理の PTFE と N<sub>2</sub> プラズマ処理だけをしたものを比較すると、未処理基板のほうが接触角は高い。しかし、それぞれの基板に DLC をコーティングすると N<sub>2</sub> プラズマ処理をした基板のほうが、接触角が高い結果となっていることがわかる。また、CF<sub>4</sub>20% のとき最も接触角が高い結果となっていることがわかる。

図 37 の SUS316 の結果より、DLC をコーティングすることで接触角が高くなっていることがわかり、CF<sub>4</sub>20% のとき最も高い結果となっている。

図 38 の Si の結果より、DLC をコーティングすることで未処理基板に比べ、接触角は倍以上の値になっている。また、CF<sub>4</sub>20% のとき最も高い結果となっている。

図 40 より、基板ごとの DLC の接触角は、高い順から PTFE、SUS316、Si となっており、これは未処理基板の接触角に準じた結果となっていることがわかる。

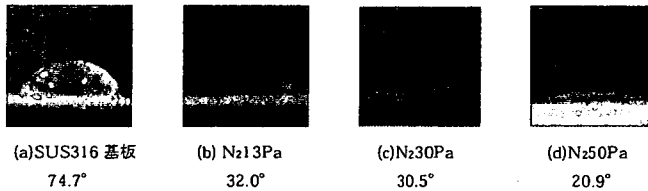


図 35 N<sub>2</sub> プラズマ処理/SUS316 の接触角

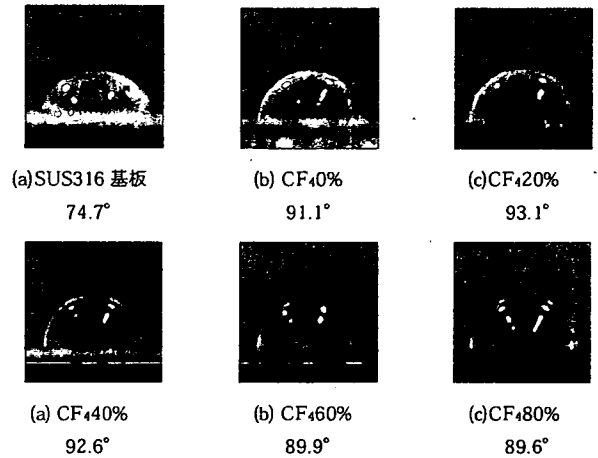


図 37 DLC/SUS316 の接触角

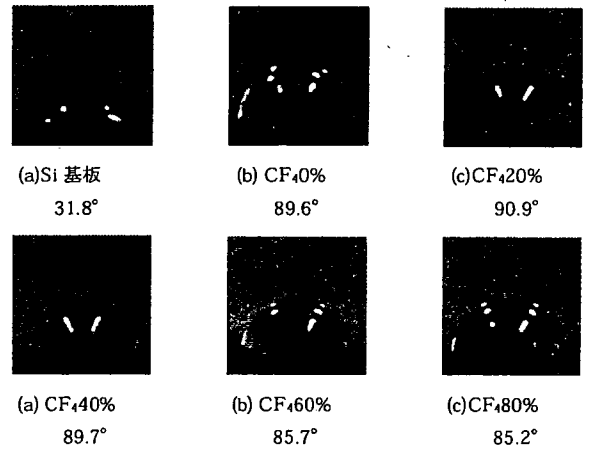


図 38 DLC/Si の接触角

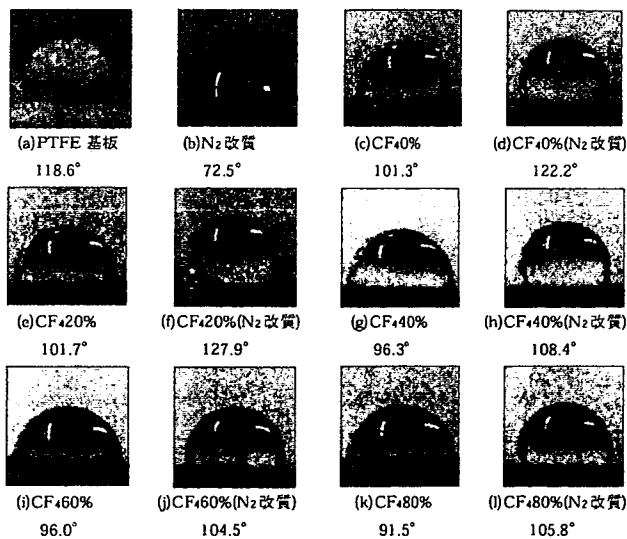


図 36 DLC/PTFE の接触角

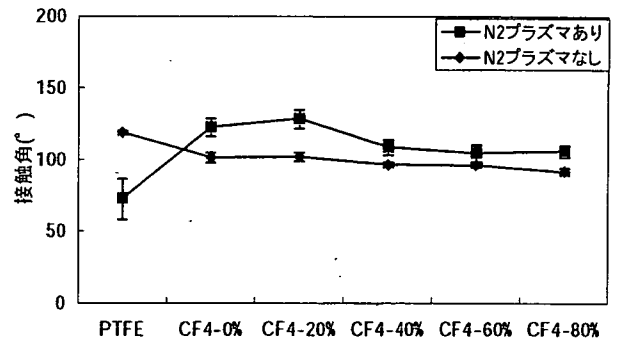


図 39 DLC/PTFE の接触角試験結果