

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04187

研究課題名(和文) Si添加DLC膜の高精度Si添加成膜技術の開発および低摩擦発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of Si doped DLC film deposition technology for high-precision Si doping and elucidation of mechanism of low friction

研究代表者

池永 訓昭 (ikenaga, noriaki)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30512371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：著者はDLC(Diamond Like Carbon)膜に微量のSi元素を添加することで高温環境に暴露してもDLC膜が消失しない現象および摩擦係数が低い特異なSi濃度が存在することを見出してきた。本研究では、高温環境に暴露したSi添加DLC膜中のSiがDLC膜中にSiO₂結晶として存在し、SiO₂のバリア機能によって膜の消失が防止されること、またSiO₂結晶含有DLC膜はSi:C=1:0.4～4.5の範囲のC元素で構成された場合に低摩擦係数を発現する可能性があることを明らかにした。さらにSi添加量を高精度に制御するための成膜技術もあわせて検討し、要素技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究でDLC膜の耐熱温度の改善はSiO₂結晶含有DLC膜によるものであること、この膜を合成するためには膜中にSiO_x結合を含んでいる必要があることを明らかにした。また、SiO₂結晶含有DLC膜で低摩擦係数を実現するためにはSiO₂結晶含有DLC膜のC/Si組成比が0.4～4.5程度必要である可能性があることが示唆された。また、高精度にSi添加量を制御するためのスパッタリング/PBII&D複合成膜技術開発においては、基板材料に依存しないイオン照射機構を開発し、これによってDLC膜の欠点であった耐熱性を改善でき、かつそれを実現するための成膜技術の可能性を示すことができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：The author has discovered that adding a small amount of Si element to a DLC (Diamond-Like Carbon) film prevents the DLC film from disappearing even when exposed to high temperatures, and that there is a unique Si concentration with a low friction coefficient. In this study, Si element in the Si-doped DLC film exposed to a high-temperature environment exists as SiO₂ crystals in the DLC film, and the barrier function of SiO₂ prevents the film from disappearing. In addition, it was clarified that the DLC film containing SiO₂ crystals may develop a low friction coefficient when it is composed of C elements in the range of Si:C=1:0.4-4.5. Moreover, the film formation technology for controlling the amount of Si added with high precision was also investigated, leading to the development of elemental technology.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：DLC膜 Si添加DLC膜 耐熱性膜 機能性膜 イオン照射

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまでの研究で Si 添加 DLC 膜を高温環境に暴露しても DLC 膜が消失しない現象を確認し、この現象は Si 添加 DLC 膜 (SiDLC 膜) 表層に形成される SiO_x 層がバリア層として機能していることを明らかにしてきた。一方で、高温環境下でも DLC 膜が消失しないこの現象は、スパッタリングで作製した SiDLC 膜では確認できたものの、プラズマ CVD で作製した SiDLC 膜では確認できなかったことから、SiDLC 膜中に存在する初期の Si の結合状態がこれらの現象に関係していると予想し本提案に至った。また、添加する Si 濃度によっては通常の SiO_x では見られない低い摩擦係数を示したことから、SiO_x と C による低摩擦材料の可能性についても検討をおこなう。さらに、DLC 膜に添加する Si の濃度を高精度に制御するための成膜技術の開発もおこなう。

2. 研究の目的

本研究では高温環境下でも消失しない SiDLC 膜を実現するため、

- (1) 高精度組成制御が可能なスパッタリング/PBII&D 複合成膜技術を開発する
- (2) 高耐熱な SiDLC 膜中における Si の存在形態を明らかにする

の研究に取り組む。当初の計画では (2) を最優先課題としていたが、外部に設置している既存設備での評価が必要であり、昨今の社会情勢から十分な評価がおこなえないと判断したため、この研究の優先順位を下げることにした。それにかかわって最終年度に計画していた外部での活動の比較的少ない複合成膜技術の開発を先行して実施した。なお、最終年度には外部での評価がある程度可能になったため、最終年度には 1 試料のみ評価をおこなったので、上記の順で以下に報告する。

3. 研究の方法

- (1) 高精度組成制御が可能なスパッタリング/PBII&D 複合成膜プロセスを開発する
添加する Si 濃度を高精度に制御するための成膜技術として、DC マグネトロンスパッタリングと PBII&D 法を複合化した成膜技術を開発する。
- (2) 高耐熱な SiDLC 膜中における Si の存在形態を明らかにする
DC マグネトロンスパッタで種々の Si 濃度に調整した SiDLC 膜を作製し、それらを 1000°C の大気環境下で暴露した時の膜中の結晶構造を TEM で評価し、結合状態を XPS で評価する。また、作製した試料の中で低摩擦係数が確認された試料の表層の Si/O/C 比率を評価する。

4. 研究成果

- (1) 高精度組成制御が可能なスパッタリング/PBII&D 複合成膜プロセスを開発する

DLC 膜に添加する Si 濃度を高精度に制御することを目的に、スパッタリング/PBII&D 複合成膜技術を考案し、開発をおこなった。本研究で開発したスパッタリング/PBII&D 複合成膜装置の概略図を図 1 に示す。開発した装置において解決すべき課題は以下のとおりである。

- ① PBII&D 用のプラズマとスパッタ用のプラズマを電気的に隔離する（過去の研究で解決済）
- ② 膜質が基板材料に依存しない装置構成

①についてはすでに解決しているため、本研究では主として②の改良に取り組んだ。PBII&D 法は負の高電圧パルスを基板に印加することでプラズマの生成とイオン照射を同時におこない、基板の上に DLC 膜を成膜する成膜法であるが、基板材料が絶縁体の場合に DLC 膜が成膜できない問題があった。これは、絶縁体基板表面の電位が時間によって変化し、それによって基板に照射されるイオン照射エネルギーが一定でないことが原因であると推察される。そこで、絶縁材料であっても確実にイオン照射がおこなえるように改善するため、図 2 右に示すメッシュを用いたイオン照射機構を考案した。従来の PBII&D 法におけるイオン照射は

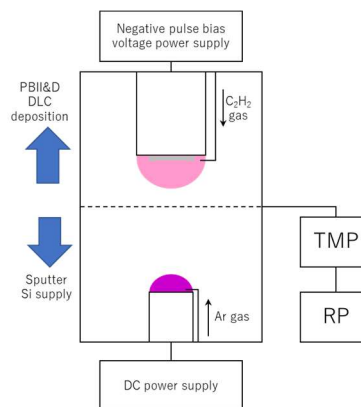


図 1 スパッタリング/PBII&D 複合成膜装置概略図

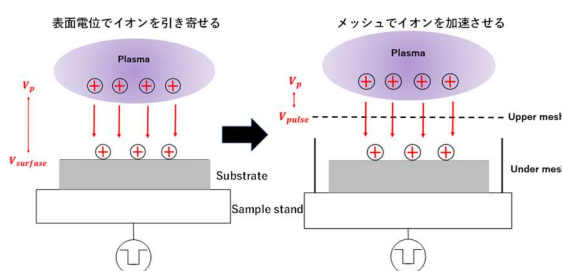


図 2 イオン照射のイメージ図

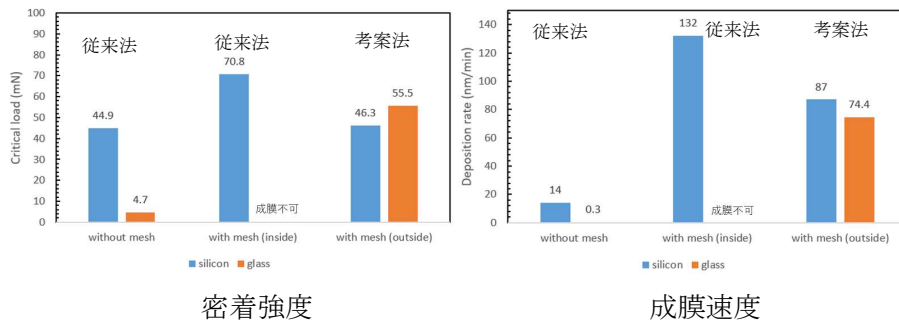


図 3 各種イオン照射機構で成膜した DLC 膜の密着強度と成膜速度

図 2 左に示すように、印加した負のパルス電圧によって分極した基板表面の電位によってイオンを引き込んでイオン照射がなされるのに対し、考案した手法 (図 2 右) では導電性のメッシュによってイオンを加速し、メッシュをすり抜けたイオンが基板表面に照射される機構となっている。今回考案したイオン照射機構を用いてシリコン基板とガラス基板に成膜した DLC 膜の密着強度と成膜速度の結果を図 3 に示す。なお、参考として従来法で成膜した DLC 膜の結果も示す。図 3 の結果から、従来法ではシリコン基板とガラス基板とでは密着強度および成膜速度ともに基板材料の影響を受け大きく異なっている、すなわち DLC 膜の堆積メカニズムが基板材料によって異なっていたことが分かる。一方、新たに考案したイオン照射機構 (考案法) では基板材料による影響をほとんど受けておらず、基板材料に依存しない成膜が可能となった。

(2) 高耐熱な SiDLC 膜中における Si の存在形態を明らかにする

(1) の装置のスパッタリング機構のみを用いて表 1 に示す成膜条件でシリコン基板上に種々の Si 濃度の SiDLC 膜を膜厚が約 250nm になるように成膜時間を調整して作製した。なお、Si 濃度は C ターゲット上に 25mm^2 の Si チップを設置する個数によって調整した。作製した試料をマuffle 炉で 1000°C の大気環境雰囲気中で 60 分間暴露したのちに自然冷却して取り出した。作製した各試料の Si 濃度と摩擦係数を表 2 に示す。表 2 の結果より、今回作製した SiDLC 膜は Si 濃度が高い場合に DLC 膜が消失しないこれまでの研究結果と同様の結果が得られた。一方で、摩擦係数に関しては比較的高い Si 濃度 (15.76at.%) においても低摩擦が確認された。

表 1 Si 添加 DLC 成膜条件

Pressure [Pa]	0.2
Ar Gas flow [sccm]	2.0
DC current [mA]	300
Film thickness [nm]	250
Deposition time [min]	adjust
Si chip [piece]	4/8/12

表 2 Si 濃度と摩擦係数

試料	Si 濃度 [at.%]	摩擦係数	
		as depo.	1000°C
A	5.16	0.052	剥離
B	9.06	0.115	0.211
C	15.76	0.113	0.157

熱処理前および熱処理後の各種試料を FIB (FB2000、日立ハイテクテクノロジー) で薄片化して切り出したのちに TEM (JEM2100F、日本電子) で断面観察をおこなった結果および TEM に設置している EDS (EM24063JGT、日本電子) で元素分析をおこなった結果を図 4 に示す。図 4 の as depo. の断面 TEM 像からは明らかにアモルファス構造であることが分かる。一方で 1000°C での熱処理後も各試料とも膜が消失せずに残存している、試料 A については元の膜厚よりも薄くなっていることから若干の膜の消失がみられるが、試料 B、試料 C については膜の消失はなく熱処理後に表層から約 100nm の深さまで SiDLC 膜とは異なるコントラストが見られ、新たな層 (新規層) が形成されていることがわかる。これらの新規層の組成はおおむね $\text{Si}:\text{O}=1:2$ となっていることから熱処理によって主に表層付近で大気中の O と結合して SiO_2 が形成されていることが想定される。次に各試料の熱処理による組成の変化を詳細にみるために、図 4 の表を as depo. の SiDLC 膜の組成 (図 5 (a))、 1000°C の熱処理後の SiDLC 膜の組成 (図 5 (b)) および新規層の組成 (図 5 (c)) をそれぞれグラフ化した。

図 5 (a) は作製した SiDLC 膜 (as depo.) の SiDLC 膜の組成、図 5 (b) は SiDLC 膜を 1000°C の大気環境下で 60 分間熱処理した後の SiDLC 膜の組成、図 5 (c) は熱処理後に新たに形成された新規層の組成である。作製した SiDLC 膜 (図 5 (a)) は各試料ともに as depo. の状態では C が最も多く Si の添加量が多くなるにしたがって O の含有量も増大し、それに伴って C の含有量は減少している。この時 Si に対する O の比率は 0.238~0.318 の範囲であった。図 5 (b) から、試料 A は SiDLC 膜から C が劇的に減少し Si と O が増加しており、 $\text{Si}:\text{O}=1:2.16$ となっていることからおそらく SiO_2 が膜中に合成されていると思われる。試料 B の SiDLC 膜は C は熱処理前からほとんど変化しておらず、Si に対する O の比率も 0.238 から 0.14 に低下していることから元の SiDLC 膜がほぼそのまま保持されていると思われる。試料 C の C は熱処理前よりもむしろ増加しており、Si に対する O の比率は 0.299 から 0.46 とわずかに上昇している程度であったため元の SiDLC 膜がほぼそのまま保持されていると思われる。試料 B および試料 C で熱処理によって新たに形成された新規層の組成 (図 5 (c)) は C が劇的に減少し、Si と O が増加している特徴がある。これら新規層の Si と O の比率は概ね $\text{Si}:\text{O}=1:2$ となっているこ

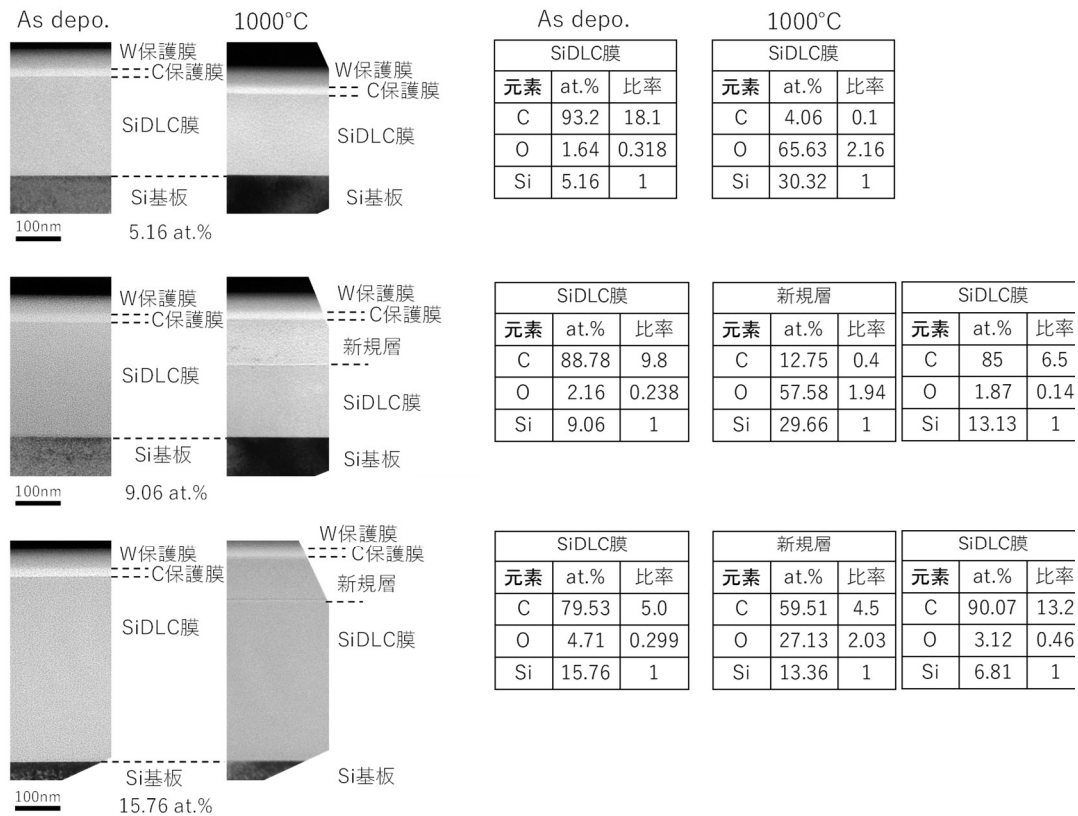
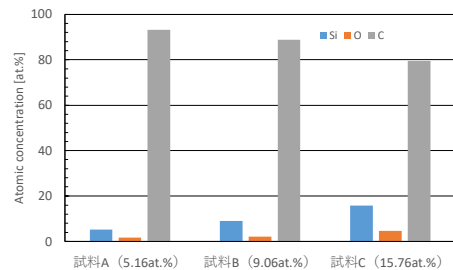


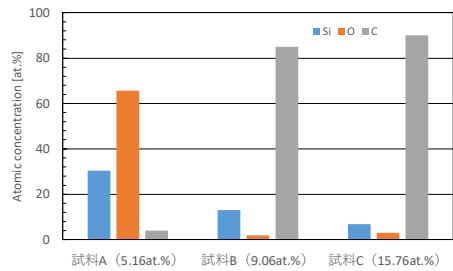
図4 各種試料の断面TEM像（明視野像）および元素分析結果

とから SiO_2 が形成されていると思われる。これらの結果から、試料 B、試料 C については表層に SiO_2 の新規層が形成され、これがバリア層として機能することで SiDLC 膜が酸化・消失することなく SiDLC 膜が保持されたと考えられる。試料 A の SiDLC 膜が消失しなかったメカニズムは試料 B、試料 C とは若干異なり、SiDLC 膜自体が SiO_2 化してバリア層になったと考えられる。表 2 に示した摩擦係数の結果から、試料 A の摩擦係数は剥離によって測定不可であったものの、バリア層の摩擦係数を示すと思われる、試料 B、試料 C の摩擦係数は新規層の摩擦係数あるいは摩擦係数測定中の早期にバリア層が剥離あるいは摩耗し、その下にある SiDLC 膜が露出することで元の摩擦係数と同等の値になったと考えられる。

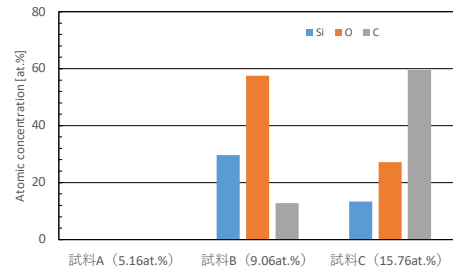
次に熱処理後の SiDLC 膜および新規層の結合状態を XPS を用いて評価をおこなった結果を図 6 に示す。図 5 の元素分析結果から、熱処理によって膜中に SiO_2 が形成されることが膜の消失（酸化）を阻害している可能性が示唆されたが、図 6 の 1000°C で熱処理した SiDLC 膜の $\text{Si}2p$ および $\text{O}1s$ スペクトルから SiO_2 の結合が確認された。つまり、試料 A~C で SiDLC 膜の消失が見られなかったのは上記で予想した通り SiO_2 結晶がバリア層として機能することで膜の酸化を防止していると考えられる。一方で、as depo. では SiO_2 および原子状 Si は確認されず SiO_x が確認されたことから、as depo. の状態では原子状 Si ではなく SiO_x の結合が存在し、熱処理によって SiO_2 に変化したものと思われる。このことから新規層および SiDLC 膜中の SiO_2 結晶は結晶成長の出発材料として膜中に SiO_x が存在する必要があると予想される。また、摩擦係数が劣化しなかった試料 B と試料 C の原因については、XPS の結果から明確な違いは見られなかった。可能性として SiC 結晶の存在が考えられたが、 $\text{Si}2p$ および $\text{C}1s$ スペクトルを見る限りでは SiC 結晶は見られなかった。他方、上述した図 5 において、これら摩擦係数が劣化しなかった試料と摩擦係数が劣化した試料の最表面（新規層）の組成を比較すると、



(a) SiDLC 膜 (as depo.)



(b) SiDLC 膜 (熱処理後)



(a) 新規層 (熱処理後)

図5 熱処理前後の元素分析結果

摩擦係数が劣化しなかった試料と摩擦係数が劣化した試料の最表面（新規層）の組成を比較すると、

摩擦係数が劣化した試料 A の表面は明らかに C 元素が少ないのに対し、劣化しなかった試料では比較的 C の含有量が多い結果となっている。このことから想定される摩擦係数との関係は、前述した新規層が摩擦係数評価の初期段階で摩耗あるいは剥離し、その下にある SiDLC 膜の摩擦係数を測定していた可能性と、新規層そのものが DLC と同等の低摩擦を示した可能性の 2 つが考えられる。今回試料 C で低摩擦が見られた原因が後者の可能性によるものである場合は、SiO₂ を含む層（本研究の場合は試料 B、および試料 C の新規層）に C 元素を Si:C=1:0.4~1:4.5 の範囲で添加することによって低摩擦が発現することになり、新しい知見が得られたことになる。これに関してはさらなる評価が必要であると思われる。

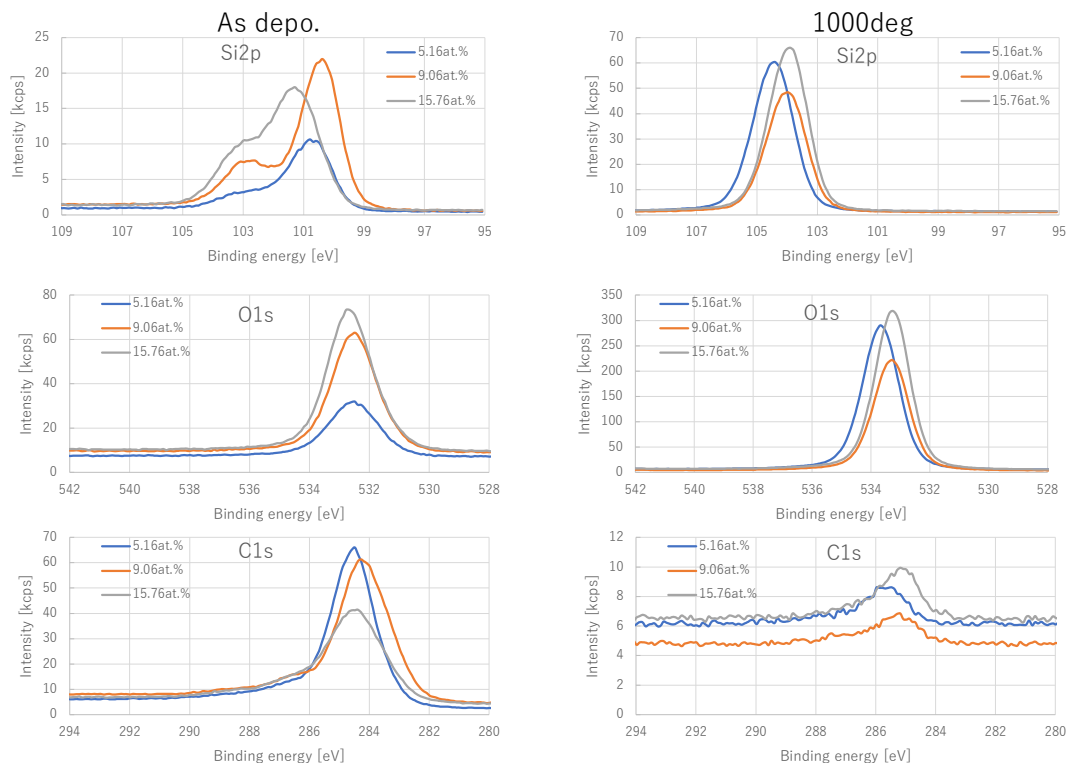


図 6 各種試料の XPS 測定結果

本研究では Si 添加濃度を高精度に制御するためのプロセスとしてスパッタリングと PBII&D 法の複合プロセスを提案し、その装置開発をおこなった。Si 添加濃度を高精度に制御するプロセスを完成させるまでには至らなかったが、本研究において基板材料に依存する問題点を見出し、それを解決するためのイオン照射技術の開発に成功した。今後は考案したイオン照射機構を設置した複合装置を完成させ、高精度な組成制御が可能な複合プロセスを完成させたい。

本研究の主目的である高温環境下でも膜が消失しない SiDLC 膜の膜中での Si の存在形態については、本研究期間中に種々の Si 濃度に調整した SiDLC 膜をスパッタリングにより作製し、それら試料の熱処理前後の断面 TEM 像、EDS 分析および XPS 分析結果から以下の結論を得た。

- ① 種々の Si 濃度の SiDLC 膜は as depo.においてアモルファス構造である
 - ② SiDLC 膜を 1000°C で熱処理すると、本研究においては 5.16at%以上の Si 濃度で SiO₂ 結晶が膜中に形成される。
 - ③ さらに高濃度の SiDLC 膜は熱処理によって表層に C 元素中に SiO₂ 結晶を含んだ新規層が形成される。
 - ④ SiDLC 膜の酸化（膜の消失）は、形成された SiO₂ 結晶あるいは新規層がバリア層として機能することで防止される。
 - ⑤ 熱処理によって膜中に SiO₂ を形成するためには SiO₂ 結晶成長の出発材料となる SiO_x 結合が膜中に存在する必要がある
- (1) SiDLC 膜の熱処理後の低摩擦係数は、新規層の剥離あるいは摩耗によって下地の SiDLC 膜が露出する、あるいは C 元素を Si:C=1:0.4~1:4.5 の範囲で含んだ新規層によって発現していると考えられる。

上記 Si の存在形態の解明に関する試料の評価は本研究期間中には各 1 サンプルのみしか実施できなかったが、前述の評価結果は事実であるものの上記の結論に至るまでの考察内容については評価数が少ない可能性がある。今後は同様の条件で複数の試料を作製・評価することで本結論のさらなる確証を得たい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中康平・池永訓昭・中川嵩也・高橋宏典
2. 発表標題 ステンレスメッシュを用いたプラズマの高密度化
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦 尚輝、池永 訓昭
2. 発表標題 メッシュを用いた PBII&D 法における DLC 膜厚均一性の改善
3. 学会等名 令和4年度 応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳 才智、池永 訓昭
2. 発表標題 メッシュを用いた PBII & D 法におけるプラズマ計測
3. 学会等名 令和4年度 応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------