

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：51101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21580

研究課題名(和文) ICP/PSDプラズマCVDハイブリッド法によるDLC膜の高速成膜技術の開発

研究課題名(英文) Development of high speed deposition method of DLC films by ICP / PSD plasma CVD hybrid system

研究代表者

鎌田 貴晴 (kamada, takaharu)

八戸工業高等専門学校・産業システム工学科電気情報工学コース・助教

研究者番号：50435400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：擬火花放電プラズマCVD法を用いて、DLC膜の成膜装置の開発を行った。XPSスペクトルは非晶質炭素に典型的なC1sピークを示した。膜中のsp<sup>3</sup>結合の存在比と膜硬度は、基板電圧の増加に伴って増加した。DLC膜の最大硬度は基板電圧-300 Vで5.8GPaであった。電極間に浮遊電極を追加し、挿入前と比べるとイオン密度がわずかに減少し、プラズマが継続して撃ち出されなかった。装置に追加した水素によるICPの基礎特性を調べた。RF電力300 W時、200 mm下流のイオン密度は10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>オーダーであった。また、RF電力(50-300 W)に対して電流と電圧の位相差が変化することを確認した。

研究成果の概要(英文)：It was developed a deposition system for DLC films by using a pseudo-spark discharge plasma CVD method. The XPS spectrum indicated C1s peak that are typical of amorphous carbon. The abundance ratio of sp<sup>3</sup> bonding in the film and film hardness increased with rising of the substrate voltage. The maximum hardness was calculated to be 5.8 GPa at the substrate voltage of -300 V. By inserting the floating electrode between the electrodes, the ion density slightly decreased, and the plasma wasn't ejected continuously. Hydrogen ICP was added to the system and its characteristics were investigated. At RF power of 300 W, the ion density at 200 mm downstream from coil was of the order of 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>. Furthermore, it was confirmed that the phase difference between current and voltage changes with respect to RF power (50-300 W).

研究分野：プラズマ工学、高電圧工学

キーワード：擬火花放電 アモルファスカーボン膜 ダイヤモンドライクカーボン膜 ラマンスペクトル XPS プラズマ計測

## 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、高硬度のダイヤモンドと似た物性をもつ、水素含有のアモルファスなカーボン膜のことである。硬度や熱伝導率が極めて高く、化学的に安定で優れた耐磨耗性と低い摩擦係数など、数多くの優れた機械的特性を有する。このため、現在まで自動車、金型、工具をはじめ、生体工学分野や半導体分野でも DLC 膜は広く利用されている。その中でも特に機械部品の摩擦損失エネルギーの低減につながるために、DLC 膜を摺動部品の被膜に用いることで燃費を向上させることから、実車への適用が進んでいる。しかしながら、現在用いられている DLC 成膜法の成膜速度は数 100 nm/h~数  $\mu$  m/h と低い。これにより、高い成膜コストが問題となり DLC の潜在的な市場の一部しか顕在化していない。

DLC 成膜方法には低い成膜速度(数 100~数  $\mu$  m/h)によるバッチ処理が広く用いられている。これまではこの手法による低コスト化を図るために、処理数の増加を目的に装置の大型化が進められてきた。しかしながら、近年では装置はかなり大型化しており、これ以上の大型化は装置のコスト面でメリットはそれほど大きくない。

このような状況の下、近年は世界的競争環境にある自動車業界では、さらなる燃費向上の強い要請によって、DLC の適用範囲を大幅に拡大したいというニーズが顕在化していると同時に、より高い成膜速度による低コスト化への期待が高まっている。そこで最近、高い成膜速度であれば、小型・省スペースへの成膜装置でも産業ニーズが十分にあるということで、100  $\mu$  m/h に達する成膜速度を有する小型・省スペース用成膜装置が開発された。しかしながら、この手法は主に細穴内面での有用な方法として応用研究が進められ、応用範囲はかなり限定される。

このような背景のもと本研究室では、電子密度  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  に達する高密度プラズマが生成できる擬火花放電(PSD)プラズマを DLC 膜の成膜用プラズマ源に応用することで、成膜速度が 36  $\mu$  m/h に達する膜成長率を実現した。また、成膜領域の直径が 2.5 インチと比較的広い範囲に成膜が可能であることも確認した。今後、更なる改良、実験の最適化を行うことで成膜速度および面積の向上(中範囲)を図ることができれば、新たな適用部材の範囲が広がるので、DLC 膜の産業応用を加速させることができる。

## 2. 研究の目的

地球環境問題の観点から低摩擦性などの機械特性に優れたダイヤモンドライクカーボン膜が再び注目されている。しかしながら、生産性、品質、処理面積の3つを満たした DLC 膜の作製法は確立されておらず、多様化する市場の要求のすべてに答えることができていないのが現状である。そこで、本

研究では大電流放電ありながら拡散した放電を形成する擬火花放電(PSD)に、水素原子注入用の誘導結合プラズマ(ICP)を追加した PSD/ICP ハイブリッドプラズマ CVD 法を用いて高い成膜速度を達成する。また、高品質な膜作製を実現することで擬火花放電の更なる大電流化を行い、機械部品などに対する DLC 膜の高速被膜装置としての実用化を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) 膜特性(膜硬度)の向上を目的に、水素ガス流量および基板電圧が膜特性に与える影響を調べるとともに、最適な条件について調査を行った。実験は PSD 電極間に 24  $\mu$  F のコンデンサを介して、2.1 kV の電圧を印加し、放電を形成させる。PSD 電極間にはセラミックスプレートが挿入され、陽極およびセラミックスプレートの中心孔 10 mm $\phi$ 、陰極孔 5 mm $\phi$ 、電極間距離は 5 mm である。プロセスガスには H<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> (2mL/min 固定)の混合ガスを用いた。Si 基板は陽極から下流 60 mm に設置し、基板電圧  $V_{\text{Si}}$  を印加し、イオンを引き込む。基板温度は 170°C である。膜特性および膜硬度はラマン分光器、XPS、ナノインデントで測定した。

(2) PSD 電極間にフローティング電極を追加し、その効果について放電基礎特性およびプラズマ計測から調べた。なお、多重電極化によって、電極に対する電流密度が減少することで、更なる大電流化を実行し、成膜速度の向上を目的とする。実験は絶縁破壊電圧 2.1 kV、ガスは H<sub>2</sub> のみで行った。プラズマの計測にはトリプルプローブを用い、陽極から下流 72 mm に設置した。上記の従来 PSD 電極と、セラミックスプレートの代わりに SUS304 製のフローティング電極(中心孔 10 mm $\phi$ )を挿入した電極で比較実験を行った。

(3) ICP による水素原子注入システム追加を目的に、ICP の基礎特性を調べた。RF 電力に対するイオン密度の変化をトリプルプローブで調べた。コイルは 5 ターンであり、投入電力は 300 W、コイル端からプローブまでの距離は 210、310 mm である。気圧は 20 Pa である。また、放電電流および電圧波形の位相差からプラズマの密度算出を目的に、RF 電力に対する位相差の変化についても調べた。なお、実験を行うにあたり、電圧および電流計測器のケーブル長による位相差の補正を行っている。実験は 14 Pa で行い、RF 投入電力を 50~300 W まで変化させ、電流および電圧波形の位相差を波形から計測した。

## 4. 研究成果

(1) 基板電圧  $V_{\text{Si}}=-100 \text{ V}$  の条件で、H<sub>2</sub> ガス流量を 40, 60, 80 mL/min と変化させ、膜特性について調べた。ラマン分光器で調べた結果、一般的なアモルファスカーボン膜で観測される 1580  $\text{cm}^{-1}$  付近に存在する G (Graphite) ピークと 1380  $\text{cm}^{-1}$  付近に存在する

D (Disorder) ピークの二つのピークを持ったブロードなスペクトルが観測された。しかしながら、得られたラマンスペクトルにはベースラインレベルでスペクトル全体が持ち上げる蛍光成分（右肩上がり）がみられたことから、水素を多く含むポリマー構造の膜であることが予想された。また、この蛍光成分のために  $sp^3$  結合の割合を見積もることができなかった。

以上のことから、XPS で  $sp^3$  および  $sp^2$  結合の存在比を調べた。図 1 に  $H_2$  ガス流量 40 mL/min の条件で作製した膜の典型的な C1s スペクトルを示す。プロットは測定データを示している。得られたスペクトルは C1s にブロードなピークを確認することができた。この特性は炭素の  $sp^3$  結合 (285.3 eV)、 $sp^2$  結合 (284.5 eV)、カルボニル基: C=O (287.1 eV)、カルボキシル基: -COOH (288.9 eV) の 4 つのピークから構成されていることが予想できる。このことから、作製された膜は炭素の  $sp^3$  結合および  $sp^2$  結合を含むことがわかった。図 2 には各  $H_2$  流量で得られた C1s スペクトルをピーク分離し、 $sp^3$  結合および  $sp^2$  結合のピークに起因する面積から  $sp^3$  結合の相対的な存在比 ( $sp^3/(sp^2+sp^3)$ ) および膜硬度の変化をまとめたものである。 $H_2$  流量の増加に伴って、膜中の  $sp^3$  結合の含有率が上昇することがわかる。このことから、 $sp^2$  結合の選択的エッチングが活性化された結果、 $sp^3$  結合の割合が増加

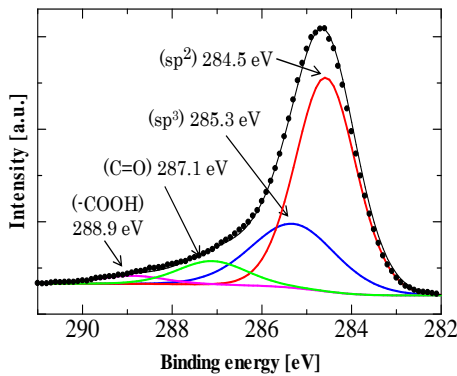


図 1  $H_2$  ガス流量 40 mL/min の条件で得られた膜の XPS 炭素 1s スペクトル

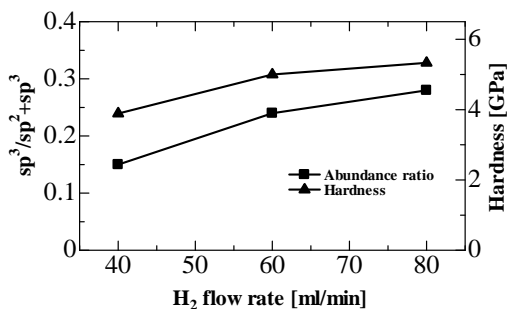


図 2  $H_2$  ガス流量に対する膜中の  $sp^3$  存在比および膜硬度の関係

したことが予想される。また、 $H_2$  流量の増加に対して、同様に膜硬度も増加する傾向が確認された。

上述の結果から、作製した膜は水素成分が多いポリマー状の膜であることが考えられ、且つ、その硬度も低かった。そこで、膜特性の改善を目的に  $V_{Si}$  を  $-300$  V に増加させ、その効果について調べた。 $V_{Si} = -100$  V の結果と比較すると、ラマンスペクトルはスペクトルのベースラインに現れる蛍光成分が減少していることがわかった。同様に、XPS スペクトルから得られた  $sp^3/(sp^2+sp^3)$  の値も  $T_{Si} = -100$  V では 0.24 であったが、 $T_{Si} = -300$  V では 0.38 と、測定した膜の中では最も高い値が得られ、硬度も 5.0 GPa から 5.8 GPa と増加を確認した。そこで、更なる膜硬度の改善を目的に、 $V_{Si} = -400$  V 以上に上昇させ、実験を行った。その結果、PSD 電極と基板間に瞬間的な短絡と考えられる現象が確認された。今後は基板電圧の低下を目的に炭化水素系ガスに  $C_2H_2$  ガスに変更するとともに、電源の改良を行う予定である。

(2) 図 3 に各電極の気圧に対する絶縁破壊電圧の特性を示す。実線が実験値であり、フローティング電極使用時の方が全体的に特性は左にシフトしているが、成膜実験時の絶縁破壊電圧 2.1 kV 時には放電気圧はほぼ同等であることがわかる。また、パッシェンの法則を用いて、放電路の長さを推定した結果、電極間距離 5 mm よりも長い放電路が 12 mm の結果を両特性が一致したことから、電極の最短距離よりも長い放電路が形成されていることが予想でき、このことから、フローティング電極使用時も PSD が形成されていることがわかった。

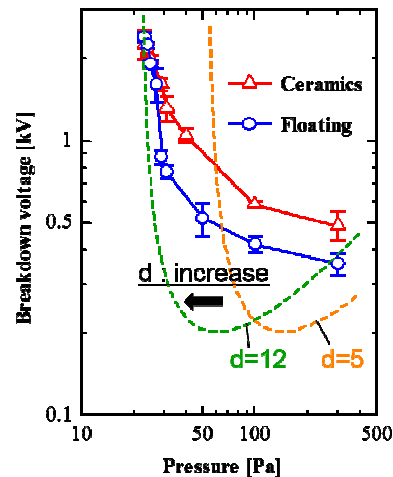
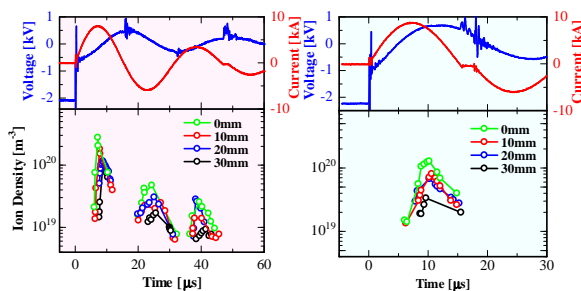


図 3 気圧—絶縁破壊電圧特性 (実験値: セラミクス板、フローティング電極、理論値:  $d=5, 12$  mm)

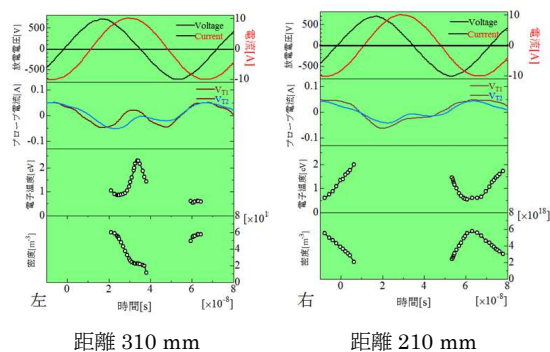
次に、トリプルプローブ法を用いて、PSD 電極の陽極から下流 72 mm の位置のプラズマのイオン密度および電子温度を計測し、比

較した。結果を図4に示す。絶縁破壊電圧をおよそ2.1kVである。放電電流の最大値はセラミックス板で8.0kA、フローティング電極では8.8kAであった。セラミックス板の場合、プラズマは電圧に対応してピークが検出された。しかしながら、フローティング電極の場合、放電途中で電流が瞬間的に途切れる現象が発生するために、20 $\mu$ s以降にプラズマの撃ち出しを確認することができなかった。第1ピークのイオン密度を比較すると、セラミックス板では $2.8 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ 、フローティング電極では $1.3 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ に達し、両条件で高密度なプラズマが撃ち出されていることがわかったが、フローティング電極を用いることで密度がわずかに低下し、且つ、継続してプラズマが撃ち出されないことがわかった。また、絶縁破壊後の電圧降下直後に確認される瞬間的に電圧が保持される部分(保持電圧)が、フローティングの方は明確に表れていない。このことから、グロー状の放電が維持されていない可能性が考えられる。今後はフローティング電極を用いた際の電極間距離および電極中心孔径等を変化させ、最適な条件を調べていく予定である。



(a) セラミックス板 (b) フローティング電極  
図4 各電極形状における典型的な放電波形とイオン密度の時間変化

(3) 図5にICP電力300W時の電子温度およびイオン密度の時間変化を示す。電子温度は2eV程度であり、イオン密度は $6 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ であることがわかった。



距離 310 mm 距離 210 mm  
図5 各距離のICP電力300W時における放電電圧・電流、プローブ電流、電子温度、イオン密度の時間変化

図6にRF電源の投入電力に対するICPのV-I間の位相差の変化を示す。気圧は14 Pa

である。投入電力に対して位相差の変化を確認した。100 Wまでは位相差が90°に近いいき、その後減少傾向が見られたが、300 W以降、再び位相差の増加が見られた。このことから、投入電力によって、プラズマインピーダンスが変化していることが確認できた。今後はDLC成膜実験の際に、水素のICPを導入し、膜特性に与える影響について調べていく。

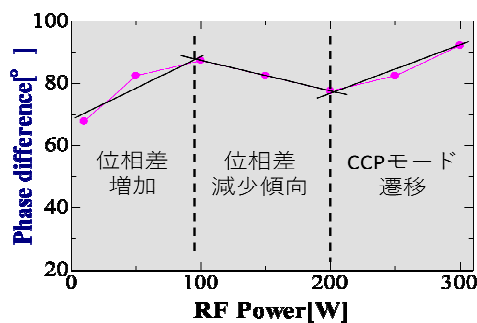


図6 RF電力に対する位相差

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

① T. Kamada, M. Watanabe, Y. Nakamura and S. Mukaigawa, Influence of substrate bias voltage and properties of hydrogenated diamond-like carbon films deposited by Pseudo-spark discharge PECVD, The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-10), Dec. 2017, Taoyuan, Taiwan

② 山田健太, 向川政治, 高木浩一, 高橋克幸, 鎌田貴晴, 誘導結合プラズマにおけるプラズマインピーダンスの気圧依存性, 電気関係学会東北支部連合大会, 2017年8月, 弘前大学

③ 鎌田貴晴, 渡部政行, 向川政治, 擬火花放電プラズマCVD法によるDLC膜の特性評価, 電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会, 2016年5月, 岩手大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 貴晴 (KAMADA Takaharu)  
八戸工業高等専門学校・産業システム工学  
科・助教  
研究者番号: 50435400

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

向川 政治 (MUKAIGAWA Seiji)  
岩手大学・理工学部・教授  
研究者番号: 60333754

渡部 政行 (WATANABE Masayuki)  
日本大学・理工学部・教授  
研究者番号：30271844

中村 嘉孝 (NAKAMURA Yoshitaka)  
八戸工業高等専門学校・産業システム工学  
科・准教授  
研究者番号：00290685

(4) 研究協力者  
なし