

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19740343  
 研究課題名(和文) マイクロ金型・小型高度機械部品のための細穴内面プラズマコーティング法の開発  
 研究課題名(英文) Development of plasma-assisted coating method of narrow inner surface for micro molds and small advanced mechanical components  
 研究代表者  
 上坂 裕之 (KOUSAKA HIROYUKI)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：90362318

## 研究成果の概要：

本研究により、従来法では困難であった内径がミリメートルサイズの細穴内面への DLC (Diamond-Like Carbon) 成膜が可能となった。また、細穴内を伝搬する電磁波の電磁界分布と電磁波からパワーを吸収することによって生成維持されるプラズマの分布とを Self-consistent に解析できるシミュレーションコードを開発・運用し、細穴内面の電磁界構造を明らかにするとともに、より長尺の細穴内面で均一にプラズマを生成するための指針を得た。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学(分科), プラズマ科学(細目)

キーワード：DLC, マイクロ波, 内面, 細穴, 高アスペクト比

## 1. 研究開始当初の背景

日本の製造業において、金型産業や機械部品産業は世界との競争に勝つために必要な基盤産業である。プラズマコーティングはこれらを支える重要な要素技術の一つであり、例えば射出成形金型へのプラズマによる DLC (Diamond-Like Carbon) 成膜は、離型性向上による生産性向上や耐摩耗性向上による延命効果が実証され、普及しはじめた。しかしながら金型産業や機械部品産業におけ

る中国・韓国等の追い上げは激しく、高付加価値製品へのラインナップシフトや製造プロセスのイノベーション、一層の低コスト化などが日本の急務となっている。従って、製造プロセスとしてのプラズマコーティングにも一層の技術革新が求められている。

高付加価値製品へのシフトの方向として有力視されるのが、精密金型に代表されるより小さな部品への注力である。しかしながら、プラズマコーティングは、一般に機械部品等

の凹凸形状に追従して均一な処理を施すことが得意ではない。よって小さな部品への注力は、プラズマコーティングに対して“どの程度小さな凹凸形状まで均一に処理できるのか？”という技術課題をつきつけている。特に昨今の微小化したマイクロ金型では、内径がミリメートル～サブミリメートルの細穴内面コーティングが要求されているが、DC 放電等を用いた従来技術では対応できていなかった。

## 2. 研究の目的

上記の背景を受けて、内径がミリメートル前半～サブミリメートルの細穴内面を均一に処理することが可能なプラズマコーティング法の確立を行うこととした。

## 3. 研究の方法

これまで我々は、MVP(Microwave Voltage-coupled Plasma)法という新しいプラズマ生成法を提案してきた。MVP法では、負電位を印加した金属面に沿って電磁波が伝播し、金属面に沿って高密度プラズマが生成される。MVP法では、高密度プラズマと金属面に沿って存在するイオンシースとの境界に沿って電磁波が伝播することや、負電圧の増加によるシース層の拡大が電磁波の伝播距離の増加をもたらすこと、などがこれまでの研究でわかっている。

そのような金属面に沿って伝搬する電磁波を円筒内面に誘導し、内面でプラズマを生成維持することが出来るのではないかと考え(図1)、予備実験を行った。その結果、内径1~8 mm、長さ50 mmのステンレス鋼管内面においてアルゴンプラズマが生成されることを実証した。さらに、内径4 mm、長さ100 mmのチタン管内面で窒素プラズマを生成したところ、内面がTiNの黄金色となった。つまり、MVP法による細穴内面プラズマ処理の可能性が示された。

そこでMVP法による細穴内面でのプラズマ生成をさらに発展させ、マイクロ金型をはじめとする小型機械部品の細穴内面に均一にプラズマコーティングを行う技術を確認することとした。そのために以下のステップを踏むこととした。

- (1) MVP法によって細穴内面で生成されるプラズマの軸方向の均一度を定量的に明らかにする。また、そのための手法を検討、提案する。
- (2) MVP法によって細穴内面で生成されるプラズマを高度に制御するためには、細穴内面で生成されるプラズマや内面を伝搬する電磁波の空間分布を知ることが重要と考えられる。しかしそれらを計測することは事実上不可能である。そ

で、それらを明らかにするためのプラズマ-電磁波カップリングシミュレーションを開発する。

- (3) 得られたシミュレーションによる解析で、MVP法によって細穴内面で生成されるプラズマや内面を伝搬する電磁波の分布を明らかにする。
- (4) 同コードの運用により、金属面に沿って伝搬する電磁波を円筒内面に誘導するための構造を最適化し、生成されるプラズマの軸方向の均一度を向上させる。(①で提案する手法により均一度の向上を定量的に検証する。)
- (5) (4)で最適化されたプラズマ生成法を用い、細穴内面にDLC成膜を行う方法を確立する。
- (6) 得られたDLC膜が実際の機械部品にとって有用であることを実証するために、トライボロジー試験を行う。

## 4. 研究成果

(1)図2に示すように真空チャンバー内に3/8インチのステンレス鋼製パイプ(内径~7.5 mm)を設置し、パイプ内面にプラズマを生成した。Arガス圧力を50 Paに調整し、最大パワー1.3, 1.7, 2.0 kWのマイクロ波(電磁波周波数2.45 GHz)を周波数500 Hz, Duty比3%のパルス駆動で投入した。尚、パイプへの印加電圧を0 Vもしくは-160 Vとしてプラズマ生成を行った。各条件における、波長750.3 nmのAr原子の発光スペクトル強度と、波長488.0nmのArイオン(Ar<sup>+</sup>)の発光スペクトル強度との比、 $I_{Ar^+}/I_{Ar}$ ( $\sim N_e$ )を測定し、横軸が測定位置、縦軸が $I_{Ar^+}/I_{Ar}$ のグラフ(図3)に結果をまとめた。まず電圧を印加しない状態ではプラズマからの発光は $z=$

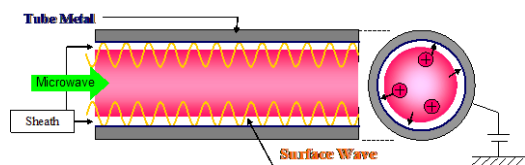


図1 本研究にて使用する物理現象(MVP法による細穴内面プラズマ生成)の模式図。

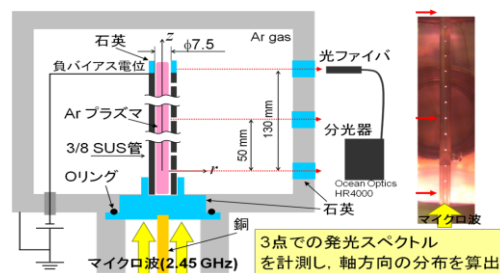


図2 MVP法によって細穴内面にプラズマを生成する装置の概略図

0 mm の観測点でしか見られなかった。マイクロ波のパワーを増大していくと  $z=0$  mm での電子密度がわずかな上昇を見せたが、ほとんど変化がなかった。電圧を印加しない状態では、投入されたマイクロ波パワーの増加分は主にパイプの根元にある石英窓付近でのプラズマ密度の増加に消費されたものと考えられる。一方、 $-160$  V の電圧を印加した場合には、いずれのマイクロ波パワーにおいても、 $z=0, 50, 130$  mm の全観測点において発光が見られ、プラズマがパイプ内面の全域にわたって生成されていた。これは図1に示すように、印加電圧によってプラズマとパイプ内壁との間のシースが拡大し、パイプ内壁に沿ってマイクロ波が伝播進入し、プラズマ生成を行ったになったためである。尚、電圧を印加した場合には、明らかにマイクロ波パワーの増加に従ってプラズマの分布が均一化した。この原因として、マイクロ波がパイプ上端の石英管部で反射することでパイプの根元と先端との間で定在波を形成し、マイクロ波からプラズマへのパワー投入が周期的に均一に行われたためと考えられた。

(2)パイプ内を伝搬する電磁波の電磁界分布と電磁波からパワーを吸収することによって密度が変化する Ar プラズマとを Self-consistent に解析できるシミュレーションコードを開発した。解析には市販ソフトである COMSOL を用いた。以下①-⑥の計算内容を反復することにより、与えられた条件下でのプラズマ及び電磁界の定常分布を求めた。

- ①パイプ内の Ar プラズマを、高さ  $dz$  の円柱プラズマ要素としてモデル化する。
- ②<電磁界解析モジュール>  
与えられたパイプ内のプラズマ分布における、電磁波の伝播挙動を有限要素解析によって求める。(系は2次元軸対称でモデル化され、各要素には対応する誘電率が割り当てられている。)
- ③<プラズマモジュール>  
得られた電磁界分布の解より円柱プラズマ要素が吸収するパワーの軸方向分布  $P(z)$  を求める。 $P(z)$  を入力条件として、各位置にある円柱プラズマ要素のプラズマ密度を0次元モデルによって求める。得られた結果を  $n_e(z)$  とする。
- ④<シースモジュール>  
求めた密度分布  $n_e(z)$  とパイプへの印加電圧を元に、チャイルドラングミュア則を用いてパイプ壁とプラズマとの間のシース厚さ分布、 $d_s(z)$  を計算する。
- ⑤解が定常に達していなければ、 $d_s(z)$  と  $n_e(z)$  を電磁界解析モジュールに与え再び②③④を行う。

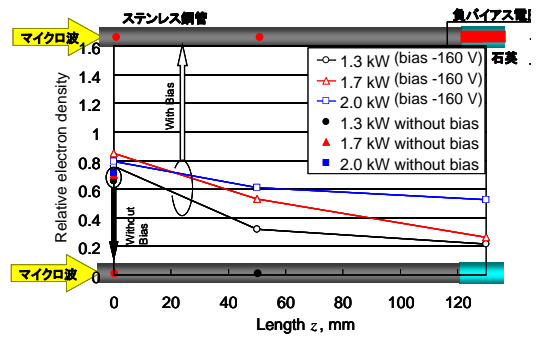


図3 MVP法によって細穴内面に生成されたプラズマ柱におけるプラズマ電子密度の相対値の軸方向分布。

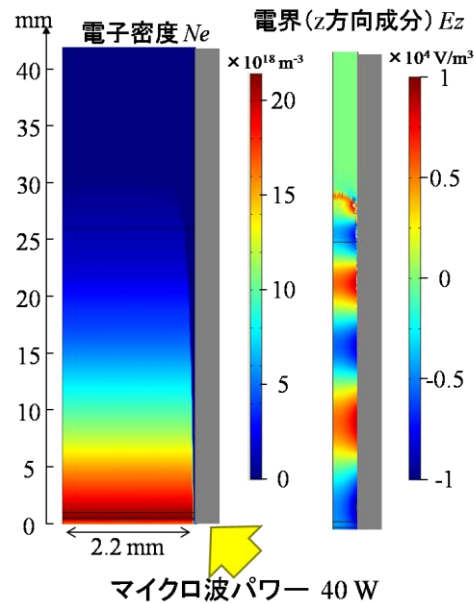
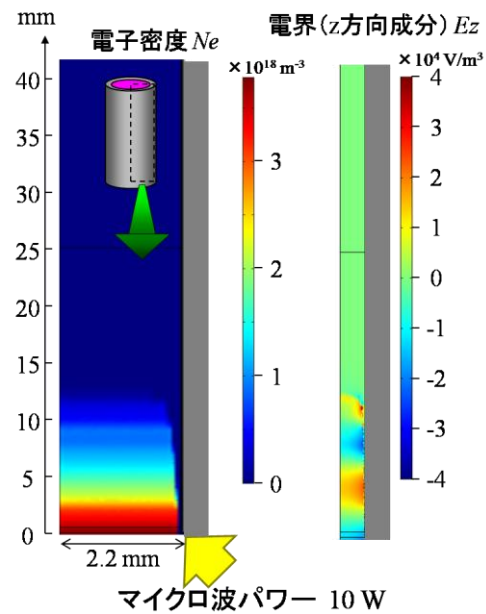


図4 プラズマシミュレーション結果の例

内径 4.4 mm, 長さ 50 mm のステンレス鋼製パイプに対し, パイプに印加する負バイアス  $-100\text{ V}$ , ガス圧力  $200\text{ Pa}$  の下で, 電磁波周波数  $2.45\text{ GHz}$  のマイクロ波を投入するシミュレーションを行った. 図 4 にマイクロ波パワーが  $10\text{ W}$  と  $40\text{ W}$  の場合の計算結果を示す.  $10\text{ W}$  の場合,  $z=10\text{--}15\text{ mm}$  のところでプラズマ電子密度が  $10^{11}\text{ cm}^{-3}$  程度となり, およそ同じ位置まで電磁波が下端から伝搬してきているのがわかる. シースを比誘電率 1 の誘電体層として考えると, 表面波の伝搬が許容される電子密度はおよそ  $1.5 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$  以上であると計算される. 即ち  $z=10\text{--}15\text{ mm}$  までマイクロ波が表面波として伝搬, 進入することが許容され, 下端からその位置までの範囲でプラズマ生成が行われたことが示されている. 同様に  $40\text{ W}$  の場合は,  $z=25\text{--}30\text{ mm}$  のところでプラズマ電子密度が  $10^{11}\text{ cm}^{-3}$  程度となり, およそ同じ位置まで電磁波が下端から伝搬してきているのがわかる. このように投入パワーの増加とともにプラズマ長さが伸びるのという現象は実験でも見られる現象である. このように開発したシミュレーションにより, MVP 法による細穴内面プラズマ生成現象を, 定性的に把握することが可能である. 本シミュレーションにより, 今まで不明であった同プラズマの生成機構が図に示すように明らかとなった.

(4) 開発したシミュレーションにより, 金属面に沿って伝搬する電磁波を円筒内面に誘導するための構造を最適化した. その結果図 5 (b) に示すようにマイクロ波がパイプに内面のみに効率よく導入されるようになり, 同一パワーでより長いプラズマが生成可能となった. (従来は図 5 (a) に示すようにパイプの外部を漏れ伝わるマイクロ波の分量が多く, 非効率的であった.)

(5) (4) で最適化されたプラズマ生成法を用い, 細穴内面に DLC (Diamond-Like Carbon) 膜を成膜した. まず被成膜基材である, 内径  $4.4\text{ mm}$ , 長さ  $50\text{ mm}$  のステンレス鋼製パイプ (呼び径 1/4 インチ, 材質: SUS304, BA 処理) を, アセトンによる超音波洗浄の後, 真空チャンバー内のマイクロ波導入用石英窓上に設置した. その後, ロータリーポンプによってチャンバー内圧力を  $1\text{ Pa}$  まで排気した. 次に, 原料ガスであるメタンとテトラメチルシラン (TMS: Tetramethylsilane) を流量比 5:1 で投入し, チャンバー内圧力が  $27\text{ Pa}$  となるように排気弁を調整した. その後, チャンバーの下部に接続された同軸導波管から電磁波周波数  $2.45\text{ GHz}$ , ピークパワー  $800\text{ W}$  のマイクロ波を, 周波数  $1\text{ kHz}$ , デューティー  $15\%$  のパルス駆動で投入しつつ, 同時に配管に  $-180\text{ V}$  の電圧を印加することでパイプ内面

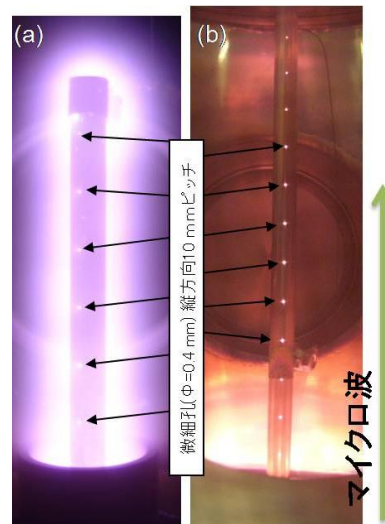


図5 1/4 ステンレス管内でのプラズマ生成. (a)従来:内外面で生成. (b)今回:内面のみで生成.



図6 1/4 インチステンレス鋼製パイプ内面への DLC 成膜.

のプラズマを点火し, 40 分間成膜を行った. その結果, 図 6 に示すようにパイプの内面全面に DLC が成膜された. DLC を成膜したパイプを  $z=5, 15, 25, 35, 45\text{ mm}$  において切断し, 断面を SEM で観察することで図 7 に示すような膜厚の軸方向分布を得た. 各点の膜厚は  $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$  の間でばらついており, 平均膜厚は  $3.8\text{ }\mu\text{m}$  であった. 成膜速度は  $5.7\text{ }\mu\text{m/h}$  と比較的高速であった. また, 図 8 に示すように皮膜のラマン分光分析を行った結果, G ピークと D ピークよりなるブロードなスペクトルが計測された.

(6) 成膜後のパイプに直径  $4.2\text{ mm}$ , 長さ  $10\text{ mm}$ ,

の FC250 製シャフトを挿入し、シャフトを旋盤に取り付けて回転させることで摩擦試験を行った。垂直荷重 19.6 N, 回転速度 120 rpm で総すべり距離 100 m まで摺動させた結果を、横軸がすべり距離、縦軸が摩擦係数のグラフにまとめた (図 9)。成膜時にマイクロ波を投入したパイプの下端から 10, 25 mm の位置においては比較的短いすべり距離で膜が剥離し、摺動距離が 100 m になった時点での摩擦係数は内面に DLC を成膜していない場合とほぼ変わらない 0.4 程度となった。一方、開口端から 40 mm の位置においては、そのような剥離は起きず、摺動距離が 100 m になった時点での摩擦係数は 0.17 となった。薄膜硬度計で DLC 膜の硬度を調べたところ、剥離した個所の硬度は 5 GPa 程度であったのに対し、剥離しなかった個所の硬度は 12 GPa であった。すなわち膜の機械特性が軸方向に不均一であることが確認された。今後このような不均一性を改善することが実用化の課題となりそうである。そこでシミュレーションを用いて、プラズマの均一化に繋がる指針を探索した。その結果、投入する電磁波の周波数が低いほうがプラズマがより長く伸びることが示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Jong-Hyoung Kim, Hiroyuki Kousaka, etc., Reduction of adhesion force between chloride-isobutene rubber and stainless-steel ball after oxygen plasma treatment, *Journal of Materials and Manufacturing Processes*, accepted, 査読あり.
- ② Jong-Hyoung Kim, Isami Nitta, Hiroyuki Kousaka, etc., Relationship between Real Contact Area and Adhesion Force of Plasma-treated Rubber Sheets Against Stainless-steel Ball, *Tribology Online*, Vol. 3, 361-365, 2008, 査読あり.
- ③ Hiroyuki Kousaka, Sho Kishine, and Noritugu Umehara, High-speed and uniform deposition of amorphous carbon on inner surface of metal tube with microwave-excited high-density plasma column, *IEEE Conf. Proc. Int. Symp. Micro-NanoMechatronics and Human Science*, 490-493, 2007, 査読あり.

[学会発表] (計 14 件)

- ① H. Kousaka, New DLC Coating Technology (Invited), The 6th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics & The 3rd Plasma Application Mo-

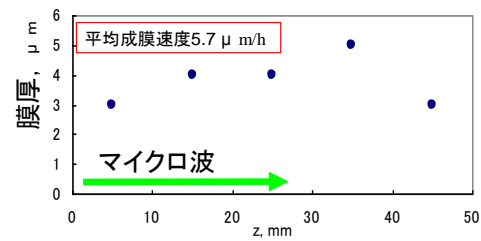


図7 1/4 インチステンレス鋼製パイプ内面(内径: 4.4 mm, 長さ: 50 mm)に成膜された DLC 膜の軸方向膜厚分布.

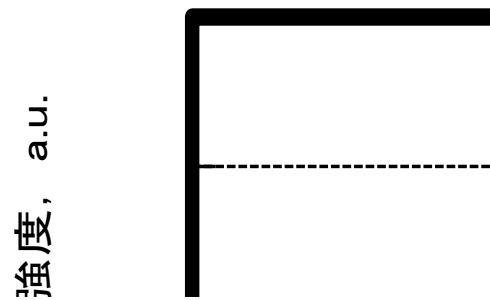


図8 得られた DLC 膜のラマンスペクトル.

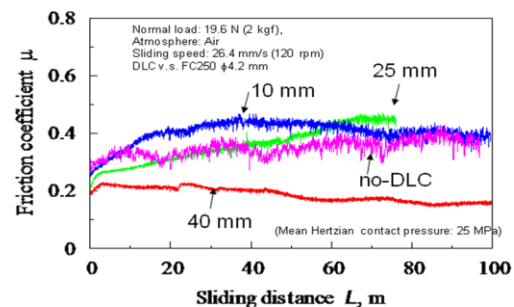


図9 得られた DLC 膜の回転しゅう動試験による摩擦係数測定結果

nodzukuri (PLAM), 平成 20 年 1 月 6 日, Nagoya University.

- ② 岸根 翔, 上坂 裕之, 他, 表面波励起高密度プラズマ柱による円筒内面高速 DLC コーティング法の開発, 日本機学会東海支部 第 57 期総会講演会, 平成 20 年 3 月 10 日, 名古屋大学.
- ③ 上坂 裕之, 岸根 翔, 他, 表面波励起プラズマ CVD による DLC 成膜速度に及ぼす印加バイアスの影響, 平成 20 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 平成 20 年 3 月 27 日, 日本大学 (船橋).
- ④ 門脇 慎之介, 上坂 裕之, 他, 微小口径金属管内に生成されるマイクロ波励起高密度プラズマの電子密度分布, 平成 20 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 平成 20 年 3 月 28 日, 日本大学 (船橋).
- ⑤ 上坂 裕之, 岸根 翔, 梅原 徳次, 表面波励起プラズマを用いた円筒内面

DLC 成膜の高速化に関する研究, 電気学会プラズマ研究会, 平成 20 年 5 月 23 日, 名古屋工業大学.

- ⑥ 上坂 裕之, 門脇 慎之介, 梅原 徳次, 金属部品の細穴内面処理のためのマイクロ波励起高密度プラズマ生成, 電気学会プラズマ研究会, 平成 20 年 5 月 23 日, 名古屋工業大学.
- ⑦ H. Kousaka, S. Kadowaki, etc., Axial distribution of electron density in microwave-excited high-density plasma column sustained in narrow metal tube, The 26th Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 平成 20 年 7 月 25 日, Kyoto University.
- ⑧ 上坂 裕之, 田村 登, 他, マイクロ波励起高密度プラズマ CVD によって細穴内面に成膜された DLC 膜の摩擦摩耗特性, トライボロジー会議 2008 秋, 平成 20 年 9 月 16 日, 名城大学.
- ⑨ H. Kousaka, N. Tamura, etc., Tribological properties of DLC film deposited on inner surface of narrow metal tube by using a new-type plasma CVD apparatus employing microwave propagation along plasma-sheath interface (Invited), The IUMRS International Conference in Asia 2008, 平成 20 年 12 月 10 日, Nagoya.
- ⑩ 上坂 裕之, 森 一憲, 梅原 徳次, 他, マイクロ波励起高密度プラズマ CVD によって細穴内面に成膜された DLC 膜の摩擦摩耗特性, 電気学会プラズマ研究会, 平成 20 年 12 月 19 日, 同志社大学.
- ⑪ Hiroyuki Kousaka, Mori Kazunori, Tamura Noboru, etc., Tribological properties of diamond-like carbon film deposited on the inner surface of metal tube by using microwave-excited high-density plasma, プラズマ科学シンポジウム 2009/第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 平成 21 年 2 月 4 日, 名古屋大学.
- ⑫ 上坂 裕之, MVP 法による細穴内面プラズマ処理・DLC コーティング法の開発 (招待), 理研シンポジウム 第 11 回「トライボコーティングの現状と将来」, 平成 21 年 2 月 27 日, 理化学研究所.
- ⑬ Hiroyuki Kousaka and Noritsugu Umehara, Novel DLC synthesis method employing

high-density plasma sustained by microwave propagation along plasma-sheath interface (Invited), First International symposium on advanced Plasma Science and its Applications (ISPLASMA), 平成 21 年 3 月 11 日, Nagoya University.

- ⑭ 門脇 慎之介, 上坂 裕之, 梅原 徳次, 他 MVP 法による細管内面プラズマ生成への電磁波周波数の影響, 機械学会東海支部第 58 期支部総会講演会, 平成 21 年 3 月 17 日, 岐阜大学.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 配管内外気圧差を利用して配管内のみにマイクロ波励起高密度プラズマを生成する方法及び装置

発明者: 上坂裕之, 近藤明弘, 進藤豊彦

権利者: 名古屋大学, (有)CCS

種類: 出願

番号: 特願 2007-239533

出願年月日: 平成 19 年 9 月 14 日

国内・外国の別: 国内

名称: 配管内外気圧差を利用して配管内のみにマイクロ波励起高密度プラズマを生成する方法及び装置

発明者: 上坂裕之, 守谷修二, 中尾 賢

権利者: 名古屋大学, 東京エレクトロン(株)

種類: 出願

番号: 特願 2008-081840

出願年月日: 平成 20 年 3 月 26 日

国内・外国の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上坂 裕之 (KOUSAKA HIROYUKI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90362318

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし