

# マイクロ波パルスプラズマによる内面 DLC 成膜において プラズマ ON・OFF 時間が成膜の均一性に及ぼす影響

Effect of plasma on/off time on the uniformity of film thickness in  
internal DLC coating with pulsed microwave plasmas

名古屋大工学部<sup>1</sup> 松井 良輔<sup>1</sup>, 〇上坂 裕之<sup>1</sup>, 梅原 徳次<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Ryosuke Matsui<sup>1</sup>, 〇Hiroyuki Kousaka<sup>1</sup>, Noritsugu Umehara<sup>1</sup>

E-mail: [kousaka@mech.nagoya-u.ac.jp](mailto:kousaka@mech.nagoya-u.ac.jp)

パイプ、シリンダー、ガイドブッシュ、金型のキャビティなどの円筒形状内面に、DLC(Diamond-Like Carbon)膜を形成し、しゅう動特性を改善したいというニーズがある。機械部品でニーズの多い、ミリメートルサイズの口径の細穴内面に成膜を行うには、比較的高いプラズマ密度が必要となる。電子密度が $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマを用いれば、電子密度が $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の低密度プラズマに比べてシー幅がおおよそ1桁小さくなるためである。典型的な成膜条件において電子密度以外の条件がすべて同じとすると、 $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマの適用内径下限がおおよそ1 mmで、 $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の低密度プラズマの適用内径下限がおおよそ1 cmとなる。我々はミリメートルサイズの細穴内面にプラズマを作用させる手法として、管状基材への直流負電圧印可と開口端からのマイクロ波投入を同時に行って、マイクロ波を内面に沿って伝搬させ、内面で高密度プラズマを生成する方法 (Microwave-sheath Voltage combination Plasma; MVP) を提案してきた[1,2]。さらに、同手法を用いて、Fig. 1 に示す装置によりステンレス鋼製1/4 インチパイプ (SUS304, JIS, 内径4.4 mm, 長さ50 mm) 内面へのDLC 成膜を試みた。しかしながら得られたDLC 膜の摩擦特性および膜質の軸方向分布は、 $\pm 35\%$ 程度のばらつきを有しており著しく不均一であった[3]。

J.Sengerらは、石英管に沿って伝搬する表面波による高密度プラズマ柱のパルス点火を用いて石英管内面への成膜を行い、①高密度プラズマによる原料ガスの消費に原料ガスの拡散による供給が追いつかなくなり、プラズマ点火時に内面の成膜ガスが枯渇すること、②内面全域で完全に原料ガスを枯渇させた後にプラズマを消し、拡散によって再びガスが内面に均一に充満するのを待ってから再点火すれば、膜厚分布が点火時の原料ガス濃度分布で決まるため、プラズマ中の電子密度分布に関わらず膜が均一になること、を報告した。そこで我々も同様の考え方でパルスのON-OFF時間を決めて成膜を行ったところ、上記の1/4 インチステンレス鋼製パイプの内面に対するDLC 成膜において、軸方向のばらつきを $\pm 14\%$ 程度に抑えることに成功した[5]。本結果より、我々の系においても原料ガスの枯渇が実際に起きていること、また均一に成膜するためには、ガスの枯渇時間を踏まえた上で成膜条件を設定することが不可欠であることが示された。そこで、次のステップとして、プラズマON時間がガス枯渇時間に対して長くなったり短くなったりすることの成膜結果への影響を調べることにした。

成膜実験は Fig.1 の構成で行った。パイプの側面には内面プラズマの発光を漏れいさせるための内径 0.4 mm の穴が 10 mm ピッチで空いている。アルゴン、メタン、テトラメチルシランをそれぞれ 14, 2, 0.2 sccm の流量で投入し、チャンパー内の圧力が 80 Pa となるように調整した。ピークパワー1000 W のマイクロ波 (周波数 2.45 GHz) とパイプへの $-200 \text{ V}$  のバイアスを周波数  $f=10 \text{ Hz}$ , Duty 比  $D_{mw}=0.5, 1.6, 3.2, 4.0 \%$  でパルス状に同時投入・印加し、パイプ内面に高密度プラズマを点火した。即ち、プラズマ ON 時間を 0.5, 1.6, 3.2, 4.0 ms と変化させて成膜を行った。尚、本条件下ではプラズマ中の Ar 原子からの発光 (696, 706 nm) および  $\text{C}_2$  からの発光 (468-474 nm) のパルス波形計測より、1.6 ms で管内のガスが枯渇することがわかっている[5]。図 2 に  $z=5, 25, 45 \text{ mm}$  の位置で計測された DLC 膜厚に及ぼすプラズマ ON 時間の影響を示す。本図より明らかな様に膜厚の絶対値および軸方向のバラつきは、プラズマ ON 時間に大きく影響され、プラズマ ON 時間がガス枯渇時間と同じである場合にそれぞれ最大 (2.4  $\mu\text{m}$ ) および最小 ( $\pm 2 \%$ ) となった。このような最適化を行うためには、ガス枯渇時間を正しく同定できることが必要であり、従って我々が提唱する  $\text{C}_2$  発光を利用したガス枯渇時間同定手法は大変重要である。

## 参考文献

- [1]. Kousaka, H., Umehara, N., Ono, K., and Xu, J., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005), pp. L1154-L1157.
- [2]. Kousaka, H., Iida, H., and Umehara, N., *Shinku*, 49 (2006) pp. 183-185. [in Japanese]
- [3]. H. Kousaka, K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, and T. Shindo, *Surf. Coat. Technol.*, accepted (in press).
- [4]. J. Segner, *Materials Science and Engineering*, A140 (1991), pp.733-740.
- [5]. R. Matsui, K. Mori, H. Kousaka, N. Umehara, *Diamond and Related Materials*, 31 (2013) pp. 72-80.

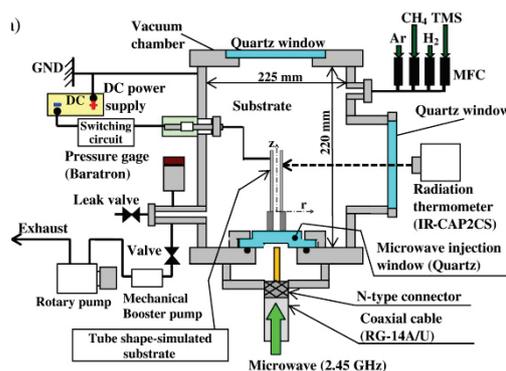


Figure 1. Schematic of a plasma CVD apparatus for internal DLC coating of narrow metal tube by using MVP method.

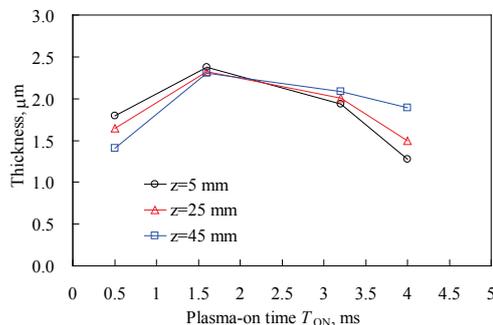


Figure 2. Effect of plasma on time on the DLC film thickness, obtained at  $z=5, 25, 45 \text{ mm}$ .