大気圧における DLC 薄膜のプラズマ化学気相成長の研究

Study on plasma-enhanced chemical vapor deposition of DLC thin films at atmospheric pressure

鶴岡高専　専攻科　電気電子・情報コース、○西村 涼汰、吉木 宏之

National Institute of Technology, Tsuruoka College, ○Ryota Nishimura, Hiroyuki Yoshiki

E-mail: s190014@edu.tsuruoka-nct.ac.jp

1. はじめに

ダイヤモンド状炭素（DLC）膜は高硬度、高耐摩耗、低摩擦係数、化学不活性などの優れた性質を有しており、機械部品や MEMS の摺動部などへのコーティングとして用いられている。DLC はイオン注入やスパッタリング、熱やプラズマを用いた化学気相合成（CVD）などの真空プロセスにより成膜されるが、他方で大気圧プラズマ CVD 技術が期待されている [1)]。

筆者はこれまでに金属パイプ電極（針状電極）に $He/CH_4/H_2$ 混合ガスを導入し、RF 電力を印加して得られる大気圧 μ プラズマを Si 基板に照射し、成膜温度を制御することで膜厚約 0.6 μm、硬度約 17 GPa を得た [2)]。本研究では、水素添加や成膜温度が膜の構造・組成や機械的特性にどのような影響を及ぼすかを X 線光電子分光分析、FT-IR、ラマン分光分析等から明らかにする。

2. 実験方法および結果

本研究で用いた成膜装置の構成を Fig.1 に示す。金属パイプ電極（外径 1.2 mm)をガラス管（外径/内径: 2.7/1.5 mm)で覆い、$He/CH_4/H_2$ 混合ガスを導入し、13.56 MHz、20 W の電力を印加することにより大気圧 μ プラズマを生成する。照射中に基板を 2.2 mm/s の速さで直線的に移動させることにより線状の DLC 膜を成膜する。本研究では、水素添加割合および成膜温度を変化させて XPS、FT-IR、ラマン分光分析などから膜構造を評価する。

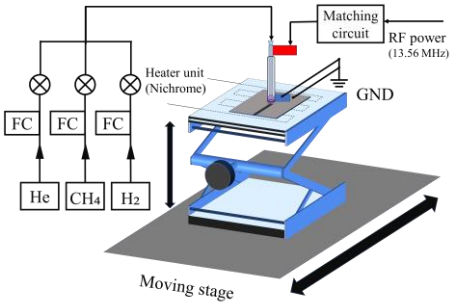

Fig.1　Experimental apparatus for chemical vapor deposition of DLC films at atmospheric pressure

得られた XPS スペクトルの C 1s ピークに対して正規分布波形により波形分離（sp^3 (C-C, C-H): 284.9 eV、sp^2 C=C: 284.2 eV、C-O 等: 285.6 eV)を行い、その面積比から sp^3/sp^2 比率を算出した。Fig.2 に sp^3/sp^2 比率の算出結果を示す。$H_2/(He+CH_4+H_2)$ 比率の増加につれて、H_2 はプラズマ中の電子衝突で解離して水素ラジカル H*や水素イオン H^+ が生成され、その密度は増加する。これらは膜表面に達して、以下の反応により膜中水素を脱離させる [3)]。

$$CH_X + H^* \rightarrow CH_{X-1} + H_2\uparrow \quad (1)$$

これにより膜中における C-C 結合の割合が増加し、炭素原子の sp^3/sp^2 比率は増加したと考えられる。

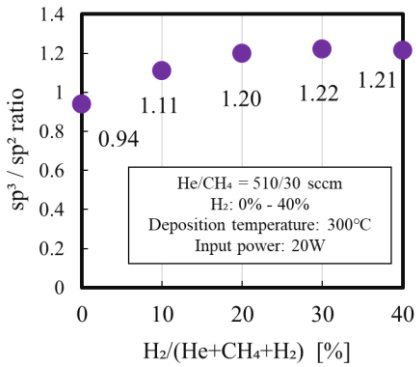

Fig.2　Calculation of sp^3/sp^2 ratio of DLC films from XPS spectra (C 1s peak)

3. まとめ

大気圧でプラズマ CVD 法を用いた DLC 薄膜の合成を試みた。水素添加により膜中の sp^3/sp^2 比率は増加し、水素濃度は減少した。膜厚約 500 nm、20 GPa 以上の膜硬度が得られた。

参考文献

1) M. Noborisaka, R. Horikoshi, S. Nagashima, A. Shirakura, T. Suzuki, Thin Solid Films **527**, 114 (2013).

2) 吉木宏之　他　第 64 回応用物理学会秋季学術講演会　予稿集　DVD07-129(2017).

3) D. Liu, S. Yu, T. Ma, Z. Song and X. Tang, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3359 (2000).

© 2020年 応用物理学会