大気圧プラズマ合成によるダイヤモンド状炭素膜の高硬度化の研究

Study on the atmospheric-pressure plasma synthesis of high hardness diamond-like carbon films

鶴岡工業高等専門学校[1]　○西村 涼汰[1]，三田村 啓嵩[1]，荒船 博之[1]，吉木 宏之[1]

National Institute of Technology, Tsuruoka College[1], Ryota Nishimura[1], Hirotaka Mitamura[1], Hiroyuki Arafune[1], Hiroyuki Yoshiki[1]

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、低摩擦係数などの性質を持つ材料であり、機械部品や切削工具の保護膜、潤滑剤として用いられている。現在、DLC の成膜方法として、PVD 法や CVD 法などの低圧プロセスが主流である。その一方で、真空チャンバーやポンプなどの高価な真空設備を必要とせず、低コストで連続成膜が可能な大気圧プロセスによる DLC 合成が提案されているが、[1), 2)] 15 GPa 以上の膜の高硬度化や再現性に課題がある。筆者は、金属パイプ電極に He/CH_4 ガスを導入し高周波（RF）大気圧マイクロプラズマを生成して、Si 基板温度 300 ℃、かつ H_2 添加により膜硬度が約 20 GPa の DLC 膜を得た。[3)] 本研究では、$He/CH_4/H_2$ 混合ガスにおける H_2 比率が膜硬度、表面形状および sp^3/sp^2 比率や膜中の水素含有率等の化学結合状態・化学組成に与える影響を調査し、15 GPa 以上の高硬度を有する DLC 膜の合成条件を明らかにする。

2. 実験装置及び実験結果

金属パイプ電極 (ϕ1.2 mm)に $He/CH_4/H_2$ 混合ガスを導入し、周波数 13.56 MHz、20 W の RF 電力を整合回路を介して印加する。これにより、電極の先端から $He/CH_4/H_2$ プラズマ流が生じる。このプラズマ流を Si 基板にガラス管先端との間隔 1.0 mm で照射し、基板を 2.2 mm/s の速さで移動させることにより直線状の DLC を合成する。[3)] 得られた膜の膜硬度をナノインデンター、sp^3/sp^2 結合比率を XPS、膜構造をラマン分光分析、FT-IR、GDOES、表面粗さを AFM で評価した。

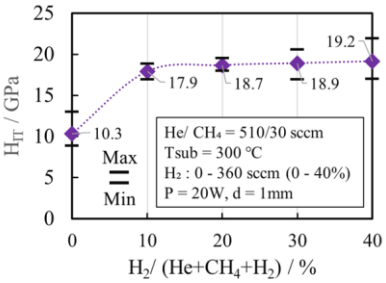

図 1 表面膜硬度の H_2 比率依存性

図 1 に表面膜硬度の H_2 比率依存性を示す。H_2 比率の増加に伴い、膜硬度は増加し、最大 19.2 GPa を得た。水素添加に伴い、プラズマ中で水素ラジカル(H*)が(1)式で表される反応で生じ、(2)式で表される脱水素反応により膜中のポリマー成分が減少したため、15 GPa 以上の高硬度が得られたと考えられる。

$$H_2 + e^- \rightarrow 2\underline{H^*} + e^- \quad (1) \qquad CH_X + H^* \rightarrow \underline{CH_{X-1}} + H_2\uparrow \quad (2)$$

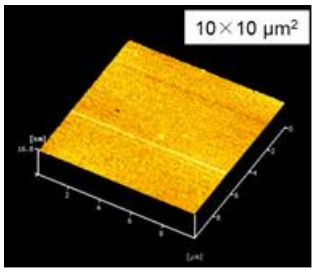

図 2　膜表面形状の AFM 画像

図 2 に H_2 比率 10 %で合成した DLC の AFM 像を示す。H_2 比率 10 %で、平均表面粗さが±0.15 nm の高い均一性を有する DLC 膜が得られた。

3. おわりに

大気圧プラズマを用いて DLC 膜の合成を行い、H_2 比率の増加により膜の高硬度化が生じることがわかった。H_2 比率 10 %で合成した場合、膜の平均粗さは±0.15 nm と、高い表面均一性を有することがわかった。

1) T, Suzuki and H, Kodama: Diamond Relat. Mater. 18 (2009) 990.
2) D. Liu, S. Yu, T. Ma, Z. Song and X. Tang, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 3359.
3) 西村涼汰，吉木宏之，第 67 回応用物理学会春季学術講演会 13a-A205-1，予稿集 DVD 06-047 (2020).

© 2021年 応用物理学会