

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 10 日(10.11.2016)



(10) 国際公開番号

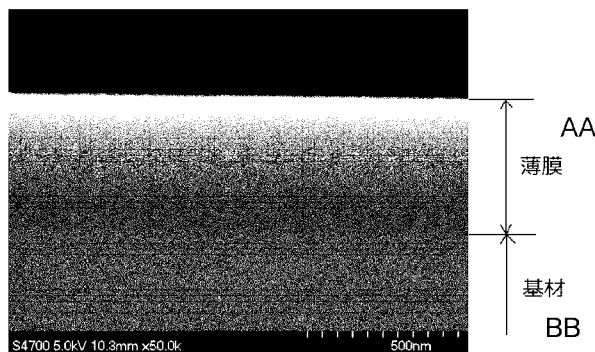
WO 2016/178406 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/505 (2006.01) H05H 1/26 (2006.01)
B32B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063312
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 28 日(28.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-093932 2015 年 5 月 1 日(01.05.2015) JP
- (71) 出願人: 学校法人 慶應義塾(KEIO UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田二丁目 1 5 番
4 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 哲也(SUZUKI, Tetsuya); 〒2238522
神奈川県横浜市港北区日吉 3 丁目 1 4 番 1 号
慶應義塾大学 理工学部内 Kanagawa (JP). 二神
裕哉(FUTAGAMI, Yuya); 〒2238522 神奈川県横浜
市港北区日吉 3 丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学
理工学部内 Kanagawa (JP). 白倉 昌(SHIRAKURA,
Akira); 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉 3
丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学 理工学部内
Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 田中 真理(TANAKA, Mari); 〒1050003 東
京都港区西新橋二丁目 1 2 番 5 号瀬戸ロビル 3
階アイル知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM AND METHOD FOR FORMING THIN FILM

(54) 発明の名称: 薄膜および薄膜形成方法



AA Thin film
BB Substrate

(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to provide: a thin film that has high functionality (hardness, abrasion resistance, and the like) equivalent to or exceeding that of a thin film formed on a substrate surface through plasma CVD using a vacuum, and that has high adherence with respect to a substrate; and a method for forming the thin film. The thin film according to the present invention, when being provided on the surface of a substrate, has a gradient structure in which the grain boundary density becomes continuously or intermittently small from the inner surface of the thin film to the outer surface of the thin film. The innermost region of the thin film in contact with the surface of the substrate has a grain boundary structure in which the grain size of the grain boundary is 10-30 nm.

(57) 要約: 本開示は、上記の課題を解決し、基材表面に真空を利用したプラズマCVD法によって得られる薄膜と同等もしくはそれ以上の高機能性(硬度および耐摩耗性等)を有し、かつ基材との密着性の高い薄膜およびその薄膜形成方法を提供することを目的とする。本発明に係る薄膜は、基材の表面に設けられた薄膜において、該薄膜は、薄膜の内表面から薄膜の外表面に向かうにつれて粒界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有し、前記薄膜の前記基材の表面に接する最内部領域は、粒界の粒径が10~30nmである粒界構造を有する。

WO 2016/178406 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 薄膜および薄膜形成方法

技術分野

[0001] 本開示は、基材の表面に形成された薄膜およびその薄膜の形成方法に関する。さらに詳しくは、基材との密着性が高い傾斜構造を有する、炭素薄膜もしくは金属酸化物薄膜などの薄膜、ならびに該薄膜を大気圧もしくは大気圧近傍の圧力下（以降、大気圧下ということもある。）で発生させた放電プラズマを利用して、基材表面に薄膜を形成する方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子または金属材料などの基材の表面に薄膜を形成することによって、低コストかつ省資源で簡便に、バルクとしての基材に高機能性（例えば、高硬度、耐スクラッチ性または高ガスバリア性等）を付与する技術が従来から広く実用に供されている。近年では、酸化ケイ素または酸化アルミニウムなどの金属酸化物からなる無機薄膜を、プラスチック基材または金属基材表面にコーティングする技術が開発され、表面保護、ガスバリア性または美粧性などの機能を付与する技術が普及している（例えば、特許文献1を参照。）

。

[0003] また、金属酸化物に代えて非晶質の炭素系薄膜（DLC：ダイヤモンドライクカーボン）をコーティングする技術も開示されている（例えば、特許文献2を参照。）。

[0004] これらの無機薄膜は、従来真空下でのスパッタリング、イオンプレーティングもしくは真空蒸着法などの物理気相蒸着法、または高周波もしくはマイクロ波によって励起したプラズマによって化学種を活性化して化学反応蒸着するプラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法によって成膜する方法が一般的である。いずれも高真空から中真空の低圧領域での成膜が必須となっている。低圧領域での成膜では、膜の原料となる活性種が気相中で他分子または活性種同士で衝突することが少ないため

、形成された無機薄膜は均一な非晶質膜であることが特徴である。しかし一方では、形成した薄膜が厚さ方向にも均一であるため、例えば、高硬度、耐摩耗性または高ガスバリア性などの機能を有する薄膜では、基材との界面において基材との特性の差異が大きすぎて剥離を生じる場合があり、密着性に問題があった。

[0005] このため薄膜を積層構造にして密着性を維持しながら薄膜表面では高い機能を維持する積層膜が各種提案されている（例えば、特許文献3および特許文献4を参照。）。

[0006] さらに製造面では、低圧領域での成膜に用いる成膜装置は、真空を維持するためのチャンバーおよび真空ポンプなどの設備コストがかかり、その運転経費および取り扱いも容易ではない問題があった。これら真空プロセスに起因する問題を解決するため大気圧下において無機薄膜を成膜する大気圧プラズマCVD法も提案されている（例えば、特許文献5および特許文献6を参照。）。特許文献5および特許文献6では、高電圧のパルス電源を使用し、大気圧下で誘電体バリア放電によってダイヤモンド状炭素薄膜を製造する方法を開示している。一般的に、誘電体バリア放電による大気圧プラズマCVD法では、グロー放電が利用される（例えば、非特許文献1を参照。）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-348171号公報

特許文献2：特開平9-272567号公報

特許文献3：特開2008-94447号公報

特許文献4：特開2010-242225号公報

特許文献5：特開平11-12735号公報

特許文献6：特開2010-208277号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：「大気圧プラズマの生成制御と応用技術」、小駒 益弘（監修）、福嶋 邦彦（発行者）、サイエンス&テクノロジー株式会社、2006

年 1 1 月 2 9 日 初版第 1 刷、p 2 3 - 3 3

非特許文献2：三浦健一、中村守正、表面技術、59、(2008)203

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし特許文献3または特許文献4のように、薄膜の積層構造によって基材との密着性を高める方法は、組成および構造の異なる薄膜を複数形成する必要があるため製造にあたって装置が複雑化し、また製造に要するコストも大きいという問題があった。

[0010] 特許文献5または特許文献6のように、誘電体バリア放電を利用する方式は、非特許文献1に示されるように、大気圧グロー放電を維持して低温で均一なプラズマ状態を得るため電界強度が低く、ガス密度が高いにもかかわらず高密度なプラズマを発生させることができない。このため、真空法（真空を利用したプラズマCVD法）に比べて形成した薄膜の密度、硬度およびガスバリア性などの機能が低いという問題があった。また、大気圧もしくは大気圧近傍の圧力下での成膜では、活性種が気相中で他分子または活性種同士で衝突することが多いため、真空法によって得られた薄膜と異なり粒子が互いに接着して形成された粒界を有する不均一な構造となっている。さらに、気相中での相互衝突に運動エネルギーが低下するため基材への衝突エネルギーも真空法に比べて小さく、その結果基材との密着性もより低くなる。大気圧下において高密度プラズマを得るために電界強度を高くすると、電離が急激に派生する。その結果電子なだれが線状に成長し、ストリーマ放電が発生する。ストリーマ放電が発生すると、プラズマが不均一になり、さらに熱電子の発生にともなってアーク放電に移行して高温プラズマとなるため基材の損傷が大きくなり、薄膜の形成は困難である。このため、従来、大気圧プラズマCVD法では、ストリーマ放電の発生を抑制することが好ましいとされてきた。

[0011] 本開示は、上記の課題を解決し、基材表面に真空を利用したプラズマCVD法によって得られる薄膜と同等もしくはそれ以上の高機能性（硬度および

耐摩耗性等)を有し、かつ基材との密着性の高い薄膜およびその薄膜形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 前記の通り、従来、誘電体バリア放電による大気圧プラズマCVD法では、ストリーマ放電の発生を抑制することが好ましいとされてきた。しかし、本発明者らは、誘電体バリア放電による大気圧プラズマCVD法において、ストリーマ放電を利用して、高機能性を有する薄膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る薄膜は、基材の表面に設けられた薄膜において、該薄膜は、該薄膜の内表面から該薄膜の外表面に向かうにつれて粒界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有し、前記薄膜の前記基材の表面に接する最内部領域は、粒界の粒径が10～30nmである粒界構造を有することを特徴とする。
- [0013] 本発明に係る薄膜形成方法は、電圧を印加する電源に接続された第1電極および接地された第2電極からなる一对の対向電極と、該一对の対向電極間に反応ガスおよび放電ガスを含む混合ガスを供給するガス供給路と、を備え、前記第1電極の対向面は固体誘電体によって覆われている成膜装置を用いた薄膜形成方法において、前記第2電極の対向面上に、表面抵抗が $10^{-8} \sim 10^3$ オーム/sqの範囲の基材を設置する工程と、大気圧または大気圧近傍の圧力で、前記一对の対向電極間に前記ガス供給路から前記混合ガスを供給するとともに前記電源によって電圧を印加してストリーマ放電を発生させてプラズマCVDで前記基材の表面に薄膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。
- [0014] 本発明に係る薄膜形成方法では、前記放電ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素の少なくとも1種もしくはこれらの混合物であることが好ましい。
- [0015] 本発明に係る薄膜形成方法では、前記放電ガスは、ヘリウムからなるか、又はヘリウムとアルゴンとからなり、前記放電ガスの組成は、標準状態の体積比率としてヘリウムを40～100%の範囲で含み、アルゴンを60～0%の範囲で含むことが好ましい。

発明の効果

[0016] 本開示によれば、基材表面に真空を利用したプラズマCVD法によって得られる薄膜と同等もしくはそれ以上の高機能性（硬度および耐摩耗性等）を有し、かつ基材との密着性の高い薄膜およびその薄膜形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態に係る薄膜断面であって、大気圧法（ストリーマ放電）で成膜した薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。

[図2]真空法で成膜した薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。

[図3]大気圧法（グロー放電）で成膜した薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。

[図4]本実施形態に係る薄膜形成方法で用いる成膜装置の一例を示す概略図である。

[図5]グロー放電を説明するための模式図である。

[図6]ストリーマ放電を説明するための模式図である。

[図7]本実施形態に係る薄膜が形成される機構について説明するための図である。

[図8]対向電極間の各距離における放電形態を示す写真であり、対向電極間の距離は、（a）が1mm、（b）が2mm、（c）が3mm、（d）が4mmである。

[図9]対向電極間距離と成膜レートとの関係を示すグラフである。

[図10]供試体1～4のラマンスペクトルである。

[図11]対向電極間距離と $N/(N+S)$ との関係を示す。

[図12]供試体1～4のIRスペクトルである。

[図13]対向電極間距離と押し込み深さとの関係を示す。

[図14]膜厚と $N/(N+S)$ との関係を示す。

[図15]供試体5～8のラマンスペクトルである。

[図16]対向電極間距離と $N/(N+S)$ との関係を示す。

[図17]供試体 9 ～ 12 のラマンスペクトルである。

[図18]成膜時間と $N / (N + S)$ との関係を示す。

[図19]対向電極間距離と押し込み硬度との関係を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

なお、本発明は、以下に示す実施形態に限定されるものではない。これらの実施の例は例示に過ぎず、本発明は当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。なお、本明細書及び図面において符号が同じ構成要素は、相互に同一のものを示すものとする。

[0019] 図 1 は、本実施形態に係る薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。本実施形態に係る薄膜は、図 1 に示すように、基材の表面に設けられた薄膜において、該薄膜は、薄膜の内表面から薄膜の外表面に向かうにつれて粒界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有し、前記薄膜の前記基材の表面に接する最内部領域は、粒界の粒径が $10 \sim 30 \text{ nm}$ である粒界構造を有する。

[0020] 薄膜の種類は、特に限定されないが、例えば、炭素系薄膜、金属酸化物薄膜または珪素系薄膜である。薄膜の厚さは、 $100 \sim 800 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $200 \sim 600 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

[0021] 本明細書において、最内部領域は、薄膜を外表面から見た最深部のことであり、薄膜の内表面（薄膜の基材と接する側の表面）を含む。最内部領域は、薄膜の厚さ方向において、薄膜の内表面から薄膜の外表面（薄膜の基材と接する側とは反対側の表面）へ向かう方向に 30 nm までの領域を含むことが好ましい。また、最外部領域は、薄膜を外表面から見た最浅部のことであり、薄膜の外表面を含む。最外部領域は、薄膜の厚さ方向において、薄膜の外表面から基材へ向かう方向に 30 nm までの領域を含むことが好ましい。また、薄膜の断面を倍率 40000 倍で観察した走査式電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）の画像において、粒界が観察される場合を粒界構造と判断し、粒界が観察されない場合を非晶質構造と判断する。

[0022] 図1に示す薄膜は、例えば、図4に示す成膜装置で成膜することができる。互いに平行に配置された例えば銅製の対向電極2、12のうち、対向電極2の対向面側には、固体誘電体3が配置されている。固体誘電体3としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンなどのプラスチック、ガラス、またはアルミナなどの金属酸化物が使用できる。固体誘電体3と他方の対向電極12との間に、基材4が配置される。

[0023] 対向電極2、12間には、ガス供給路5を通して、反応ガス成分を含有する混合ガス6が、所定の流速で対向電極2、12の隙間に供給される。混合ガス6は、対向電極2、12間に印加される高周波電圧によってプラズマ化され、プラズマ化混合ガス7となる。プラズマ化混合ガス7に含有される反応ガス成分の一部は、基材4の表面に堆積し、薄膜（不図示）を形成する。対向電極2、12間を通過し、反応ガス成分の一部が消費された混合ガス6は、排気路8を通して系外に排出される。

[0024] 図1の薄膜は、ストリーマ放電を利用した大気圧プラズマCVD法（以降、「大気圧法（ストリーマ放電）」ということもある。）で成膜した薄膜である。図1に示す薄膜は次の通り形成した。すなわち、対向電極2、12間の距離 d を4mmとし、基材4としてシリコン基材（表面抵抗 $260\text{ }\Omega/\text{sq}$ 、厚さ 0.38 mm ）を電極12の対向面上に配置し、 100 kPa の圧力で、反応ガスとしてメタン（ CH_4 ） $400\text{ mL}/\text{min}$ と、放電ガスとしてヘリウム（ He ） $4\text{ L}/\text{min}$ およびアルゴン（ Ar ） $1\text{ L}/\text{min}$ とを含む混合ガスを、ガス供給路から供給するとともに、周波数 30 kHz 、パルス幅 $5\text{ }\mu\text{s}$ および電圧 7 kV の電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材4の表面に膜厚 500 nm の薄膜を形成した。成膜時間は 250 s であった。成膜装置1において、対向電極2、12は銅製とした。

[0025] 図1に示すように、大気圧法（ストリーマ放電）で成膜した薄膜の構造は、基材の表面に接する最内部領域では粒界が明確に形成される粒界構造を有

していた。最内部領域における粒界の粒径は10～30 nmの範囲であった。ここで、粒界の粒径は、SEMまたはTEMによる断面観察で倍率40000倍のときに粒界構造を濃淡によって確認できた場合に、一体となっている粒界構造の外縁の縦の直径と横の直径の平均値として求めたものである。薄膜は、該薄膜の最外部領域に近づくにつれて傾斜的に粒界が不明確となって均一の非晶質構造に近づいていく構造を示していた。

[0026] 本実施形態に係る薄膜は、薄膜の内表面から薄膜の外表面に向かうにつれて粒界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有する。粒界密度（無次元数）とは、SEMまたはTEMにおける断面観察の倍率40000倍において、濃淡によって確認できた粒界構造と、粒界構造の間の連続的非晶質部分との単位面積当たりの面積比である。

[0027] 図1では、薄膜の厚さ方向において、薄膜の内表面から薄膜の外表面（薄膜の基材と接する側とは反対側の表面）へ向かう方向に30 nmまでの領域（最内部領域）では、粒界の粒径が10～30 nmの粒界構造を有していた。また、薄膜の厚さ方向において、薄膜の外表面から基材へ向かう方向に30 nmまでの領域（最外部領域）では、非晶質構造であった。最内部領域と最外部領域との間の領域には、粒界構造を有する部分と非晶質構造を有する部分とが混在していた。最内部領域と最外部領域との間の領域を厚さ方向に二等分したとき、最内部領域側の領域では粒界構造を有する部分が非晶質構造を有する部分よりも多く見られたが、最外部領域側の領域では非晶質構造を有する部分が粒界構造を有する部分よりも多く見られた。また、粒界密度は、薄膜の内表面から薄膜の外表面に向かうにつれて小さくなる傾向が見られた。

[0028] 図1では、薄膜の最外部領域が非晶質構造を有する形態を示したが、本実施形態では薄膜の最外部領域が粒界構造を有していてもよい。本実施形態では、最外部領域が粒界構造を有するとき、最外部領域における粒界の粒径は、最内部領域における粒界の粒径よりも大きいことが好ましい。最外部領域が粒界構造を有する薄膜は、たとえば、薄膜の形成において所定の膜厚とな

ったところで停止することで得ることができる。所定の膜厚は、基材の種類、混合ガスの種類、ガス流量および成膜装置の電源条件など成膜条件によって異なるが、たとえば図1の薄膜の形成条件では、100～250nmである。

[0029] 次に、本実施形態に係る薄膜と従来の薄膜との断面構造を比較する。

[0030] 図2は、真空プラズマCVD法（以降、「真空法」ということもある。）で成膜した薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。図2に示す薄膜は次の通り形成した。すなわち、平行平板法による高周波プラズマCVD装置を用い、0.1 Torr (13.3 Pa) の圧力で、反応ガスとしてアセチレン (C_2H_2) を用い、高周波電力200W、周波数13.56 MHz の条件で成膜を行った。薄膜の膜厚は500nmであり、成膜時間は100sであった。

[0031] 図3は、グロー放電を利用した大気圧プラズマCVD法（以降、「大気圧法（グロー放電）」ということもある。）で成膜した薄膜断面の走査式電子顕微鏡画像である。図3に示す薄膜は次の通り形成した。すなわち、図1の薄膜の作製において、対抗電極間の距離を1mmとし、反応ガスとしてアセチレン (C_2H_2) 20 mL/min と放電ガスとして窒素 (N_2) 1 L/min とを含む混合ガスを用い、電源条件を周波数10 kHz、パルス幅5 μ s および電圧18 kV に変更した以外は、図1の薄膜と同様にして作製した。薄膜の膜厚は800nmであり、成膜時間は50sであった。

[0032] 図1～図3は、倍率40000倍で観察した像である。

[0033] 図2に示すように、真空法で成膜した薄膜の構造は、該薄膜の厚さ方向の全体にわたって均一な非晶質を有しており、粒界を形成する構造を示さなかった。また、図3に示すように、大気圧法（グロー放電）で成膜した薄膜の構造は、該薄膜の厚さ方向の全体にわたって粒界の粒径が50～100nmである明確な粒界構造を示していた。

[0034] また薄膜の硬度は、大気圧法（ストリーマ放電）では12 GPa、大気圧法（グロー放電）では3 GPa、真空法では12 GPaであった。硬度は、

ナノインデント・システム（「Nano Indenter G200」 Agilent Technologies社製）を用いてISO 14577-2002に準拠してバーコビッチ圧子を使用してナノインデント試験を行い、押し込み深さを測定し、押し込み硬度を算出した。薄膜の耐剥離性は、クロスカット剥離試験（JIS K 5600-5-6:1999「塗料一般試験方法—第5部：塗膜の機械的性質—第6節：付着性（クロスカット法）」）によれば、良好な方から順に、大気圧法（ストリーマ放電）、真空法、大気圧法（グロー放電）であった。この結果から、基材と薄膜との界面では粒径が10～30nm程度の粒界構造の方が、粒界のない均一な非晶質構造よりも密着性が高いことがわかる。また、粒径が50nm以上になると気相中で運動エネルギーを失うため基材との密着性が、粒径が10～30nmの場合と比較して低下することがわかる。一方、図1および図2の薄膜のように薄膜の最外部領域が非晶質構造となっていることによって、高い硬度特性を示すことが確認できた。以上より、大気圧法（ストリーマ放電）によって成膜した薄膜は傾斜構造を有することによって、真空法によって得られる薄膜と同等もしくはそれ以上の、高硬度特性および高密着特性を有していることが認められた。

[0035] 薄膜の表面粗さについて、大気圧法（ストリーマ放電）と大気圧法（グロー放電）とを比較すると、大気圧法（ストリーマ放電）の方が、大気圧法（グロー放電）よりも表面粗さが小さかった。表面粗さは、走査型プローブ顕微鏡（「SPM-9700」、島津製作所社製）を用い、JIS R 1683:2007「原子間力顕微鏡によるファインセラミックス薄膜の表面粗さ測定方法」に準拠して測定した。

[0036] また耐摩耗性をテーバー式磨耗試験機によってJIS K 7204:1999「プラスチック摩耗輪による摩耗試験方法」に準拠して評価すると、大気圧法（ストリーマ放電）で得た薄膜がもっとも耐摩耗性が高かった。次いで、真空法、大気圧法（グロー放電）の順であった。

[0037] 本実施形態に係る薄膜は、薄膜の外表面に近づくにしたがって水素濃度が

多くなる傾斜構造を有することが好ましい。最外部領域の水素濃度が最内部領域に比べて増加する傾斜的特性を有することによって、摺動性および緩衝性が増し、その結果、薄膜の耐磨耗性が向上する。

[0038] 薄膜中の水素濃度は、たとえば、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) によって、薄膜を深さ方向分析することで測定することができる。また、薄膜中の水素濃度は、ラマン分析結果から推測してもよい。ラマン分光法は物質に照射した光の散乱光 (ラマン散乱光) を分光測定する分析法で、物質の組成および構造を解析できる。典型的な DLC 膜のラマンスペクトルは 1500 cm^{-1} 付近の G バンドと 1300 cm^{-1} 付近の D バンドとで構成される。これらの強度比からグラファイトクラスター化度または間接的に sp^3/sp^2 結合成分比を求めることができるが、水素濃度が高くなるとバックグラウンド (蛍光成分) 強度が大きくなることが知られている。そこで、G バンドのピーク位置におけるラマン散乱光強度を S、蛍光成分強度を N としたとき、水素濃度定性分析値になり得るパラメーターとして $\log(N/S)$ または $N/(N+S)$ が定義される (例えば、非特許文献 2 を参照。)。

[0039] 図 1 の薄膜の作製において、膜厚を 1000 nm とした以外は、図 1 の薄膜の作製と同様の方法で薄膜を形成した。このとき、膜厚 200 nm 毎にラマン分析を行い、 $N/(N+S)$ を求めた。膜厚と $N/(N+S)$ との関係を図 14 に示す。

[0040] 図 14 に示すとおり、 $N/(N+S)$ は 200 nm では 0.5 であり、 800 nm では 0.75 であった。そして、 800 nm までは、薄膜の外表面に近づくほど $N/(N+S)$ が増加しており、 800 nm 以上では $N/(N+S)$ は略一定であった。このことから、供試体 5 の薄膜は、薄膜の外表面に近づくにしたがって水素濃度が多くなる傾斜構造を有することが確認できた。

[0041] 図 2 に示す大気圧法 (グロー放電) で形成した薄膜は、 $N/(N+S)$ が 0.9~1 程度であり、水素濃度の傾斜は見られなかった。大気圧法 (スト

リーマ放電)では、大気法(グロー放電)よりも薄膜の外表面における水素濃度が低いことが確認できた。また、図3に示す真空法で形成した薄膜は、 $N/(N+S)$ が0.6~0.7程度であり、水素濃度の傾斜は見られなかった。このことから、大気圧法(ストリーマ放電)では、薄膜の外表面における水素濃度が真空法と同程度であることが確認できた。この結果は、耐摩耗性評価の結果に整合している。

[0042] さらに原料ガスをトリメチルシランと酸素の混合ガスとしてヘリウムで希釈して SiO_x 薄膜をシリコン基板上に成膜した場合、やはり大気圧法(ストリーマ放電)で得られた SiO_x 薄膜の耐摩耗性をもっとも高かった。この理由は、薄膜が表面に近いほど粒界が不明確となって均一な非晶質構造に近づくと同時に、最外部領域の水素濃度が最内部領域に比べて増加し、密度がそれに伴って低下する傾斜的特性を有することによって、摺動性および緩衝性が増し、その結果耐摩耗性が増加したものと考えられる。

[0043] 次に、図4を用いて本実施形態に係る薄膜形成方法を説明する。本発明は、図4に示す成膜装置に限定されるものではない。本実施形態に係る薄膜形成方法は、電圧を印加する電源に接続された第1電極2および接地された第2電極12からなる一对の対向電極2, 12と、一对の対向電極2, 12間に反応ガスおよび放電ガスを含む混合ガスを供給するガス供給路5と、を備え、第1電極2の対向面は固体誘電体3によって覆われている成膜装置1を用いた薄膜形成方法において、第2電極12の対向面上に、表面抵抗が $10^{-8} \sim 10^3$ オーム/sqの範囲の基材4を設置する工程と、大気圧または大気圧近傍の圧力で、一对の対向電極2, 12間にガス供給路5から混合ガス6を供給するとともに電源によって電圧を印加してストリーマ放電を発生させてプラズマCVDで基材4の表面に薄膜を形成する工程と、を有する。

[0044] 反応ガスは、薄膜の種類によって適宜選択され、本発明はこれに制限されない。炭素系薄膜を形成する場合、反応ガスは、例えば、炭素、水素および/または酸素を含有する化合物であり、メタン、エタンもしくはプロパンのいずれか一種またはこれらの混合物であることが好ましい。金属酸化物薄膜

を形成する場合、反応ガスは、例えば、有機金属化合物および酸素である。有機金属化合物は、例えば、トリメチルアルミニウムまたはチタンテトライソポロポキシドである。珪素系薄膜を形成する場合、反応ガスは、例えば、有機珪素化合物および酸素である。有機珪素化合物は、例えば、トリメチルシラン（T r M S）、テトラエトキシシラン（T E O S）、テトラメトキシシラン（T M O S）またはヘキサメチルジシロキサン（H M D S O）である。各種薄膜の形成において、反応ガスは一種を単独で用いるか、または二種以上を混合して用いてもよい。

[0045] 放電ガスは、ヘリウム、アルゴンもしくは窒素の少なくとも1種またはこれらの混合物を使用することが好ましく、とくにヘリウムを標準状態の体積％で40％以上、より好ましくは60％以上含むことが好ましい。また、放電ガスは、ヘリウムからなるか、又はヘリウムとアルゴンとからなり、放電ガスの組成は、標準状態の体積比率としてヘリウムを40～100％の範囲で含み、アルゴンを60～0％の範囲で含むことが好ましい。

[0046] 図4に示すように、対向電極のうち一方の電極（図4では上部の電極）2は、好ましくは高周波電圧もしくはパルス電圧が印加され、他方の電極（図4では下部電極）12は接地されている。薄膜の原料となる反応ガスおよび電離して放電プラズマを発生させる放電ガスを含む混合ガス6が対向する電極の間に供給される。電圧が印加される対向電極2の対向面はアルミナなどの固体誘電体3で覆われる。放電開始した場合に固体誘電体3の表面への電荷蓄積によって放電電圧が低下する。このため、固体誘電体3は、固体誘電体3で覆われた電極2がカソード側になった場合にストリーマ放電が固体誘電体3の表面に連続して生じることが抑制され、また放電がアーク放電に移行することを防止する誘電体バリアとしての役割をする。図4では、対向電極2，12のうち、電圧が印加される電極2の対向面だけが固体誘電体3で覆われている形態を示したが、本実施形態では、電極2の対向面に加えて、接地された電極12の対向面も固体誘電体（不図示）で覆われていてもよい。

[0047] 従来の大気圧プラズマを利用する薄膜形成方法では、たとえば非特許文献 1 に示されるように対向電極 2, 1 2 間の距離をグロー放電が持続する距離に設定し、誘電体バリア放電 (D B D) をグロー放電状態にして、反応ガスを活性化してプラズマ C V D 処理を行い、薄膜を形成していた。しかし大気圧プラズマを利用するグロー誘電体バリア放電 (G D B D) では、プラズマ中の電子密度およびイオン密度が、真空法でのグロー放電に比べて高いものの、ガス分子の密度が高いため気相中で粒子生成または反応性を失う率が高く、基材表面での膜形成の速度はイオン密度に対して低く、形成された薄膜の密度も低い傾向にある。

[0048] 本実施形態に係る薄膜形成方法では、グロー放電ではなく、ストリーマ放電を対向電極 2, 1 2 の間に発生させ、基材の表面に薄膜を形成させる。図 5 および図 6 は、放電形態を説明するための模式図であり、図 5 はグロー放電 1 1 B、図 6 はストリーマ放電 1 1 A を示す。従来ストリーマ放電が発生するとプラズマが不均一かつ不安定となるため均一な薄膜を形成することが困難であり、また集中した放電によって高温となり、低温プラズマ処理が必要なプラスチック基材では熱損傷を受けてしまうという問題があった。本発明者らは、電圧を印加する対向電極 2 の対向面を固体誘電体 3 で覆い、対向電極 2, 1 2 間の距離が狭い条件 (例えば、対向電極 2, 1 2 間の距離 1 m m、周波数 2 0 k H z およびピーク巾 7 k V の正負パルス電圧、放電ガス H e、装置内圧力 1 気圧) では、図 5 に示すように誘電体表面の沿面放電が接地電極に達するグロー状の放電 (グロー放電) 1 1 B が発生するが、この電極間隔を広くすると図 6 に示すように電圧を印加している電極 2 の対向面から近傍 (0. 5 m m 以内) ではグロー放電のような均一に近い放電が維持され、この均一に近い放電状領域から接地された電極 1 2 の対向面上に設置した特定の範囲の表面抵抗値を有する基材の表面に向けてストリーマ放電 1 1 A が発生することを見出した。このストリーマ放電は、1 c m² あたり 2 本から 1 0 本程度発生しており、フィラメント状放電とも呼ばれる放電形態であった。

[0049] このときストリーマ放電を発生させるためには、少なくとも基材の表面抵抗が 10^3 オーム／sq以下であることが必要であることがわかった。基材4が、表面抵抗が 10^3 オーム／sqを超える高分子材料からなるとき、基材4の表面抵抗は、基材4の表面に導電性化合物を付与するか、または基材4中に導電性化合物を混合して調整することが好ましい。導電性化合物は、たとえばカーボンブラック、銀もしくは銅などの金属、または酸化錫若しくは酸化インジウムなどの金属化合物である。たとえばポリエチレンテレフタレート（PET）シートもしくはポリプロピレンシートなどのプラスチックシート（厚さ0.1mm）に、カーボンブラックを練りこんで、カーボンブラック添加量によって表面抵抗1～1000オーム／sqの範囲に調整した場合、またはボロンドープシリコンウエファ（厚さ0.4mm、表面抵抗50～260オーム／sq）の場合にストリーマ放電が発生した。もちろん導電体である金属シート（鋼板、アルミニウム、チタン等、厚さ0.3mmにおいて表面抵抗 10^{-8} オーム／sq程度である）も問題なくストリーマ放電が発生した。本明細書において、表面抵抗とは、JIS C 2139：2008「固体電気絶縁材料—体積抵抗率及び表面抵抗率の測定方法」に準拠して測定した値である。

[0050] 基材として表面抵抗が高く、かつ、透明性の高い高分子材料を用い、当該高分子材料を透明性の導電性化合物の膜で被覆してもよい。透明導電性化合物の膜としては、例えば、酸化インジウム／スズ（ITO）膜又はPEDOT／PSS（ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（4－スチレンスルホン酸））粒子をバインダー樹脂に分散させた膜が挙げられる。

[0051] 基材は市販品を用いてもよい。たとえば、PETにカーボンブラックを約10%練りこんだマスタバッチペレットとしてライオン社製のレオパウンドPET M3000（厚さ0.15mm、表面抵抗49.8オーム／sq）が市販されている。このマスタバッチペレットをPETペレットに一定比率で分散させることにより所定の表面抵抗のPETシートを得ることができる。

。

[0052] 電源が印加する電圧は、高周波もしくは休止期間を有するパルス状の電圧であればよいが、印加する電極 2 の対向面が固体誘電体 3 に覆われているため、放電持続のためには、前記高周波およびパルス状電圧は、交流の波形を有していることが好ましい。また、その正ピークと負ピークとの間の電圧は、対向電極 2, 1 2 間の距離、放電ガス種および圧力によって決定される放電開始電圧の 2 ～ 10 倍で範囲であることが好ましい。ストリーマ放電が生じ始める対向電極 2, 1 2 間の距離の条件は、(1) 式で表される（例えば、非特許文献 1 を参照。）。(1) 式は、Meek の条件と呼ばれる。

$$(\text{数 } 1) \quad \alpha d = 20 \quad \dots (1)$$

(1) 式において、 d は、対向電極間の距離 (mm)、 α は電離係数である。

。

[0053] 発明者らの研究の結果、大気圧もしくは大気圧近傍の圧力条件下では、放電開始電圧の 2 ～ 10 倍で範囲の電圧を加えることによって、良質な薄膜の形成に適したストリーマ放電を発生させることができることがわかった。本明細書において、「大気圧近傍の圧力条件下」とは、大気圧近傍の圧力を含むものであり、具体的には絶対圧で例えば 80 ～ 120 kPa の範囲の圧力下をいう。対向電極間の距離 d を拡大したり、印加電圧を放電開始電圧の 2 倍より少なくしたりすると、電極間の換算電界 Td (電界／粒子密度) が低下し、 Td の関数である (1) 式の電離係数 α が電極間距離 d の増加に反比例して急激に低下するため、(1) 式の条件を満たさなくなりストリーマ放電が停止してしまう。発明者らの研究によると、基材に損傷を与えないプラズマ密度、かつ、200℃以下の温度での薄膜を形成するためには、対向電極間の距離を 3 mm 以上 20 mm 以下の範囲とすることが好ましい。3 mm 未満では、誘電体表面の沿面放電の影響と放電距離が短いことからストリーマ放電の成長が抑制され、電子密度とイオン密度を高くすることができない。20 mm より大きいと、電極間の換算電界を維持するために、印加電圧を高くする必要があり、発生したストリーマ中のプラズマ密度が高くなり、高

温になるため基材への損傷や熱劣化を生じる恐れがある。対向電極間の距離は、4 mm以上15 mm以下であることがより好ましい。この範囲とすることで、より確実にストリーマ放電を発生させることができるとともに、基板への損傷をより抑制することができる。本明細書において対向電極間の距離は、図4に示すように、対向する電極2，12の対向面間の距離であって、対向面同士が最も近接している部分での距離dである。

[0054] 基材の損傷をなくし、安定なストリーマ放電を維持するためには、交流の高周波およびパルス状電圧の周波数は1～100 kHzの範囲であり、かつ換算電界が30～1000 Tdの範囲になることが好ましい。なお対向電極2，12は、平行平板形状に対向させて配置する場合、少なくとも一方の対向電極が、角柱の形状である場合が含まれる。図4では、一例として、一方の電極2が角柱状であり、他方の電極12が平板状である形態を示した。この場合、電極2の角柱形状は他方の電極12の奥行方向（図4が図示された紙面の法線方向）の幅と合わせた奥行を有しており、図4において、電極2または電極12のいずれか一方を横方向（図4が図示された紙面の左右方向）に移動させることによって、連続的に大面積に成膜をすることができる。

[0055] 次に、本発明の条件のストリーマ放電によって、大気圧下においても真空法と同等の高機能な薄膜が形成される機構について図7を参照しながら述べる。図7の左図に示すように、成膜を開始すると、表面抵抗が低い基材4の表面にストリーマ放電11Aの先端が到達し、反応ガス由来のイオンが基材4の表面に衝突して基材4の表面において拡散し、互いに結合して薄膜10を形成する。このときストリーマ中では、グロー放電に比べてパワー密度が約10倍であり、イオン密度、電子密度ともに約1000倍の高密度が維持され、ストリーマ中での再結合も少ないため、真空法でのプラズマCVD法の場合と同レベルの衝突エネルギーで基材に衝突する。その結果、真空法で得られる薄膜と同様の高密度で、絶縁性の無機的な結合の薄膜10が形成される。またストリーマ放電11Aが着地した基材表面に絶縁性の高い薄膜10が合成されるため、薄膜形成部分の表面抵抗率が高くなる。この結果、ス

トリーマ放電 1 1 A は、図 7 の右図に示すように、表面抵抗率のより低い未蒸着部分もしくは絶縁性の薄膜 1 0 の厚さがより薄い部分に移動する。上記過程を繰り返し、厚さが均一な薄膜 1 0 が形成される。基材 4 の表面に絶縁性の薄膜が形成されるにつれて、表面抵抗が増加するためストリーマ放電内の電界密度が徐々に低下する。その結果、プラズマ中のパワー密度も低下し、それによっても形成される薄膜 1 0 の厚さは均一性が増すとともに、密度も低下する。そして、薄膜 1 0 はその外表面に向かうにつれて粒界が不明確になる傾斜構造になっていく。

[0056] 本実施形態に係る薄膜は、その薄膜の厚さ方向に結晶構造が変化する傾斜構造によって、基材との密着性が高く、かつ真空法で成膜した薄膜と同等かそれ以上の機能性を発揮することができる。

[0057] また本実施形態に係る薄膜形成方法は、ストリーマ放電を利用することによって、大気圧下において真空法と同等の高機能性（高硬度および耐擦傷性等）を有する薄膜を基材上に形成することが可能である。また薄膜形成時の温度は低温（室温から 1 0 0 °C 程度）でも可能であり、プラスチック基材への適用が可能である。また大気圧 C V D を利用しているため従来の真空プロセスに比べ、装置コストおよび運転コストが低い。さらに成膜の速度が真空プロセスに比べて早いため、製造コストを大幅に低下することが期待できる。特に、絶縁性のプラスチック基材であってもカーボンブラックまたは帯電防止剤などをブレンドもしくは塗布することによって、表面抵抗を一定レベルに低下させれば、高機能な薄膜を形成できることを見出し、またシリコンまたは合金などの導電性の産業資材への低コストで簡易な高機能薄膜の付与の可能を見出した。

実施例

[0058] 以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例に何ら限定されるものではない。

[0059] 図 4 に示す成膜装置 1 を用い、対向電極 2, 1 2 間の距離を変化させて成膜を行った。

[0060] (供試体1の作製)

対向電極2, 12間の距離 d を1mmとし、基材4としてシリコン基材(表面抵抗 $263\text{ }\Omega/\text{sq}$ 、厚さ 0.38 mm)を電極12の対向面上に配置し、 100 kPa の圧力下で、反応ガスとしてメタン(CH_4) $200\text{ mL}/\text{min}$ と、放電ガスとしてヘリウム(He) $4\text{ L}/\text{min}$ およびアルゴン(Ar) $1\text{ L}/\text{min}$ を含む混合ガスを、ガス供給路から供給するとともに、周波数 30 kHz 、パルス幅 $5\text{ }\mu\text{s}$ および電圧 10 kV の電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材4の表面に膜厚 500 nm の薄膜を形成した。膜厚は、触針式表面形状測定器(Dektak 3030、Veeco Instruments Inc., USA社製)を用いて測定した。

[0061] (供試体2～4の作製)

対向電極2, 12間の距離 d を 2 mm (供試体2), 3 mm (供試体3), 4 mm (供試体4)に変更した以外は、供試体1と同様にして基材上に薄膜を形成した。

[0062] (実験例1) 放電形態

供試体1～4の作成時の放電形態を観察した。供試体1～4の放電形態を図8に示す。図8に示すように、供試体1(対向電極間距離 1 mm)はグロー放電であった。供試体2(対向電極間距離 2 mm)はグロー放電とストリーマ放電とが混在していた。供試体3、4(対向電極間距離 3 、 4 mm)は全体にわたってストリーマ放電であった。以上より、対向電極間の距離を 3 mm 以上とすることで、ストリーマ放電が発生することが確認できた。図8では、放電の形態をグレイ階調に処理した画像を示したが、放電の形態はグレイ階調に処理する前のカラー画像によって、より正確に表現される。

[0063] (実験例2) 成膜レート

対向電極間距離と成膜レートとの関係を確認した。供試体1～4を5個ずつ作製した。各供試体の作製にあたり、膜厚 500 nm の薄膜を成膜するのに要した時間(成膜時間)を測定した。供試体1～4について、それぞれ、

作製 5 回分の成膜時間の平均を求め、膜厚（単位：nm）を成膜時間の平均値（単位：s）で除して成膜レート（単位：nm/s）を求めた。対向電極間距離と成膜レートとの関係を図 9 に示す。

[0064] 図 9 に示すように、対向電極間距離を 3 mm 以上とすることで、成膜レートが急激に増加した。これは、ストリーマ放電は、グロー放電よりもストリーマ内部のイオン密度が高いため、反応ガスの分解がより促進されたことに因ると考えられる。

[0065] （実験例 3）ラマン分析

供試体 1～4 について、薄膜をラマン分光法によって分析した。供試体 1～4 のラマンスペクトルを図 10 に示す。ラマン分析は、JIS K 0137 : 2010「ラマン分光分析通則」を参照してラマン分光測定装置（i n V i a S t r e a m L i n e P l u s、RENISHAW 社製）を用いて分析を行った。

[0066] 図 10 に示すように、対向電極間を 3 mm 以上とすることで、ポリマー構造に起因する蛍光が小さくなった。これは、ストリーマ放電は、グロー放電よりもストリーマ内部のイオン密度が多いため、イオン同士の反応がより促進されたことに因ると考えられる。

[0067] ラマン分析において、 $N/(N+S)$ を求め、薄膜中の水素濃度の高低を推測した。対向電極間距離と $N/(N+S)$ との関係を図 11 に示す。

[0068] 図 11 に示すとおり、対向電極間距離を 3 mm 以上とすることで、 $N/(N+S)$ が急激に小さくなった。このことから、ストリーマ放電で成膜した薄膜は、グロー放電で成膜した薄膜よりも、薄膜中の水素濃度が低いことが推測できる。これは、ストリーマ放電は、グロー放電よりもストリーマ内部のイオン密度が高いため、イオンの反応がより活性化して水素の引き抜きが起こったことに因ると考えられる。

[0069] （実験例 4）IR 分析

供試体 1～4 について、薄膜を FTIR（Fourier Transform infrared spectroscopy）法で分析し、対向

電極間距離と $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ ピークとの関係を確認した。供試体 1～4 の FTIR スペクトルを図 12 に示す。FTIR 分析は、赤外分光装置 (ALPHA-T, Bruker Corp., USA 社製) を用いて分析を行った。

[0070] 図 12 に示すように、対向電極間距離を 3 mm 以上とすることで、C-H に起因する $2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度が大幅に減少した。特に、 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ のピークが弱くなっていることから、H の減少に伴って CH_3 による末端が減少していると考えられる。

[0071] (実験例 5) 表面粗さ

供試体 1～4 について、薄膜の表面粗さを、走査型プローブ顕微鏡 (「SPM-9700」、島津製作所社製) を用い、JIS R 1683:2007 「原子間力顕微鏡によるファインセラミックス薄膜の表面粗さ測定方法」に準拠して測定した。表面粗さは、供試体 1 が 0.41 nm、供試体 2 が 0.29 nm、供試体 3 が 0.19 nm、供試体 4 が 0.25 nm であった。

[0072] (実験例 6) 硬さ

供試体 1～4 について、薄膜の硬さを評価した。対向電極間距離と押し込み深さとの関係を図 13 に示す。また、対向電極間距離と押し込み硬度との関係を図 19 に示す。硬度は、ナノインデント・システム (「Nano Indenter G200」 Agilent Technologies 社製) を用いて ISO 14577-2002 に準拠してバーコビッチ圧子を使用してナノインデントーション試験を行い、押し込み深さを測定し、押し込み硬度を算出した。

[0073] 図 13 に示すように、対向電極間距離を増加させるにしたがって、押し込み深さ (Indent depth) が小さくなる傾向が見られた。また、図 19 に示すように、押し込み深さの値を用いて算出した押し込み硬度 (Hardness) は、対向電極間距離が増加するにしたがって高くなる傾向が見られた。特に、対向電極間距離が 3 mm 以上では押し込み硬度が略一定

となった。これは、ストリーマ放電は、グロー放電よりもストリーマ内部のイオン密度が高いため、イオンの反応がより活性化して水素の引き抜きが起こり、薄膜中の水素濃度が低くなったことに因ると考えられる。

[0074] (供試体 5 の作製)

図 4 に示す成膜装置 1 を用い、対向電極 2, 1 2 間の距離 d を 1 mm とし、基材 4 として SUS 304 (表面抵抗 7×10^{-3} オーム / sq、厚さ 0.1 mm) を電極 1 2 の対向面上に配置し、100 kPa の圧力下で、反応ガスとしてメタン (CH_4) 200 mL / min と、放電ガスとしてヘリウム (He) 4 L / min およびアルゴン (Ar) 1 L / min とを含む混合ガスを、ガス供給路から供給するとともに、周波数 20 kHz、パルス幅 5 μ s および電圧 7 kV の電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材 4 の表面に膜厚 280 nm の薄膜を形成した。成膜時間は 120 s であった。供試体 5 の放電形態はグロー放電であった。

[0075] (供試体 6 ~ 8 の作製)

対向電極 2, 1 2 間の距離 d を 3 mm (供試体 6), 4 mm (供試体 7), 5 mm (供試体 8) に変更した以外は、供試体 5 と同様にして基材上に薄膜を形成した。供試体 6 ~ 8 の放電形態はストリーマ放電であった。

[0076] 供試体 5 は比較例であり、供試体 6 ~ 8 は本発明品である。

[0077] (実験例 7)

供試体 5 ~ 8 について実験例 3 と同様にラマン分析を行った。図 15 は、供試体 5 ~ 8 のラマンスペクトルである。図 16 は、対向電極間距離と $N / (N + S)$ との関係を示す。図 15 に示すとおり、電極間距離が 1 mm では、G-band が確認できなかったが、電極間距離を 3 mm 以上とすること G-band が確認できた。図 16 に示すとおり、電極間距離を 3 mm 以上とすることで、 $N / (N + S)$ が急激に小さくなった。このように、ストリーマ放電を発生させることで、金属製の基材を用いても良好に成膜できることが確認できた。

[0078] (供試体 9 の作製)

図4に示す成膜装置1を用い、対向電極2、12間の距離 d を5mmとし、基材4として厚さ1.8mmの SiO_2 上に厚さ1 μm の SnO_2 をコーティングした基材（表面抵抗 10^3 オーム/□）を電極12の対向面上に SnO_2 コーティング面を上に向けて配置し、100kPaの圧力下で、反応ガスとしてメタン（ CH_4 ）200mL/minと、放電ガスとしてヘリウム（He）4L/minおよびアルゴン（Ar）1L/minとを含む混合ガスを、ガス供給路から供給するとともに、周波数30kHz、パルス幅5 μs および電圧11kVの電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材4の表面に膜厚60nmの薄膜を形成した。成膜時間は25sであった。

[0079]（供試体10）

成膜時間を50sに変更し膜厚を120nmとした以外は、供試体9の作製と同様にして作製した。

[0080]（供試体11）

成膜時間を100sに変更し膜厚を240nmとした以外は、供試体9の作製と同様にして作製した。

[0081]（供試体12）

基材を厚さ SiO_2 基板（表面抵抗 10^{12} オーム/□、厚さ1.8mm）に変更した以外は、供試体9の作製と同様にして電圧を印加したが、ストリーマ放電は発生せず薄膜は形成されなかった。

[0082] 供試体9～11は本発明品であり、供試体12は比較例である。

[0083]（実験例8）

供試体9～12について実験例3と同様にラマン分析を行った。図17は、供試体9～12のラマンスペクトルである。図18は、成膜時間と $N/(N+S)$ との関係を示す。図17に示すとおり、供試体12は絶縁性の SiO_2 基板を用いたため成膜できなかったが、供試体9～11は絶縁性の SiO_2 基板上に導電性の SnO_2 をコーティングすることでG-bandを有する薄膜を形成することができた。このことから、表面抵抗を所定の範囲に調整

することで、基材の材質に関わらず成膜できることが確認できた。図18に示すとおり、供試体9～11は、 $N/(N+S)$ が0.7～0.8程度であった。図11に示すSi基板を用いた供試体1～4の $N/(N+S)$ と比較すると(0.5～0.6程度)、供試体9～11の方が少し高かった。

[0084] (供試体13の作製)

図4に示す成膜装置1を用い、対向電極2, 12間の距離 d を2mmとし、基材4としてシリコン基材(表面抵抗263オーム/□、厚さ0.38mm)を電極12の対向面上に配置し、100kPaの圧力で、反応ガスとしてTrMS(トリメチルシラン)0.5mL/minおよび酸素(O_2)0.5L/minと、放電ガスとして窒素(N_2)20L/minとを含む混合ガスを、ガス供給路から供給するとともに、周波数30kHz、パルス幅5 μ sおよび電圧18kVの電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材4の表面に SiO_x 薄膜を形成した。放電形態はストリーマ放電であった。

[0085] 供試体13は本発明品である。本発明に係る薄膜形成方法は、反応ガスの種類に関わらず、良好に成膜できることが確認できた。

[0086] (供試体14の作製)

図4に示す成膜装置1を用い、対向電極2, 12間の距離 d を3mmとし、基材4としてシリコン基材(表面抵抗263オーム/□、厚さ0.38mm)を電極12の対向面上に配置し、100kPaの圧力で、反応ガスとしてメタン(CH_4)400mL/minと、放電ガスとしてヘリウム(He)5L/minを、ガス供給路から供給するとともに、周波数30kHz、パルス幅5 μ sおよび電圧7kVの電源条件でパルス状電圧を印加して、放電を発生させて基材4の表面に膜厚240nmの薄膜を形成した。成膜時間は100sであった。

[0087] (供試体15の作製)

放電ガスをヘリウム(He)4L/minおよびアルゴン(Ar)1L/minとを含む混合ガスに変更した以外は、供試体14の作製と同様にして

作製した。

[0088] (供試体 16 の作製)

放電ガスをヘリウム (He) 3 L/min およびアルゴン (Ar) 2 L/min とを含む混合ガスに変更した以外は、供試体 14 の作製と同様にして作製した。

[0089] (供試体 17 の作製)

放電ガスをヘリウム (He) 2 L/min およびアルゴン (Ar) 3 L/min とを含む混合ガスに変更した以外は、供試体 14 の作製と同様にして作製した。

[0090] (供試体 18 の作製)

放電ガスをヘリウム (He) 1 L/min およびアルゴン (Ar) 4 L/min とを含む混合ガスに変更した以外は、供試体 14 の作製と同様にして作製した。

[0091] (供試体 19 の作製)

放電ガスをアルゴン (Ar) 5 L/min に変更した以外は、供試体 14 の作製と同様にして作製した。

[0092] (実験例 10)

供試体 14 ~ 19 について形成された薄膜の押し込み硬度を測定するとともに表面状態を観察した。その結果を表 1 に示す。表 1 の結果から、放電ガスの組成は、標準状態の体積比率としてヘリウムを 40 ~ 100 % の範囲で含み、アルゴンを 60 ~ 0 % の範囲で含むことが好ましく、ヘリウムを 60 ~ 100 % の範囲で含み、アルゴンを 40 ~ 0 % の範囲で含むことがより好ましいことが確認された。

[0093]

[表1]

	放電ガス組成 He(%):Ar(%)	押し込み硬度 [GPa]	形成した薄膜の表面状態
供試体14	100:0	11.6	平滑で均一
供試体15	80:20	11.2	平滑で均一
供試体16	60:40	9.2	平滑で均一
供試体17	40:60	8.1	平滑で均一、表面に直径約5 μ mの黒鉛、グラファイト系粒子が10mm ² に1個程度発生
供試体18	20:80	6.5	表面に直径約5 μ mの黒鉛、グラファイト系粒子が多数発生
供試体19	0:100	3.8	表面に直径約5 μ mの黒鉛、グラファイト系粒子が多数発生

[0094] 上記の実施形態の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載されうるが、以下には限られない。

[0095] (付記1)

基材の表面に設けられた薄膜において、

該薄膜は、薄膜の内表面から薄膜の外表面に向かうにつれて粒界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有し、

前記薄膜の前記基材の表面に接する最内部領域は、粒界の粒径が10～30nmである粒界構造を有することを特徴とする薄膜。

[0096] (付記2)

電圧を印加する電源に接続された第1電極および接地された第2電極からなる一对の対向電極と、該一对の対向電極間に反応ガスおよび放電ガスを含む混合ガスを供給するガス供給路と、を備え、

前記第1電極の対向面は固体誘電体によって覆われている成膜装置を用いた薄膜形成方法において、

前記第2電極の対向面上に、表面抵抗が $10^{-8} \sim 10^3$ オーム/sqの範囲の基材を設置する工程と、

大気圧または大気圧近傍の圧力で、前記一对の対向電極間に前記ガス供給路から前記混合ガスを供給するとともに前記電源によって電圧を印加してストリーマ放電を発生させてプラズマCVDで前記基材の表面に薄膜を形成

する工程と、を有することを特徴とする薄膜形成方法。

[0097] (付記3)

前記第2電極の対向面は固体誘電体によって覆われていることを特徴とする付記2に記載の薄膜形成方法。

[0098] (付記4)

前記電源が印加する電圧は、高周波もしくは休止期間を有するパルス状の電圧であることを特徴とする付記2又は3に記載の薄膜形成方法。

[0099] (付記5)

前記高周波またはパルス状の電圧は、交流の波形を有しており、かつその正ピークと負ピークの間の電圧は、前記対向電極間の距離と放電ガス種と圧力によって決定される放電開始電圧の2～10倍で範囲であることを特徴とする付記4に記載の薄膜形成方法。

[0100] (付記6)

前記交流の高周波またはパルス状電圧の周波数は1～100kHzの範囲であり、かつ換算電界が30～1000Tdの範囲であることを特徴とする付記4または5に記載の薄膜形成方法。

[0101] (付記7)

前記対向電極間のもっとも近接している対向面の間の距離は3～20mmであることを特徴とする付記2～6のいずれか一つに記載の薄膜形成方法。

[0102] (付記8)

前記対向電極は、平板形状に対向させて配置するか、または少なくとも一方の電極が円柱、角柱、円筒または球面状の形状であることを特徴とする付記2～7のいずれか一つに記載の薄膜形成方法。

[0103] (付記9)

前記反応ガスは、炭素系薄膜を形成する場合は、炭素、水素および／または酸素を含有する化合物、金属酸化物薄膜を形成する場合は、有機金属化合物および酸素であることを特徴とする付記2～8のいずれか一つに記載の薄膜形成方法。

[0104] (付記 1 0)

前記炭素系薄膜を形成する場合、メタン、エタンおよびプロパンのいずれか一種もしくはこれらの混合物を反応ガスとすることを特徴とする付記 9 に記載の薄膜形成方法。

[0105] (付記 1 1)

放電ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素の少なくとも 1 種もしくはこれらの混合物を使用することを特徴とする付記 2 ～ 1 0 のいずれか一つに記載の薄膜形成方法。

[0106] (付記 1 2)

前記放電ガスは、ヘリウムからなるか、又はヘリウムとアルゴンとからなり、前記放電ガスの組成は、標準状態の体積比率としてヘリウムを 4 0 ～ 1 0 0 % の範囲で含み、アルゴンを 6 0 ～ 0 % の範囲で含むことを特徴とする付記 1 1 に記載の薄膜形成方法。

[0107] (付記 1 3)

基材が、表面抵抗が 10^3 オーム / sq を超える高分子材料からなるとき、前記基材の表面抵抗は、該基材の表面に導電性化合物を付与するか、または前記基材中に導電性化合物を混合して調整することを特徴とする付記 2 ～ 1 2 に記載の薄膜形成方法。

符号の説明

- [0108] 1 成膜装置
- 2 電極 (第 1 電極)
- 3 固体誘電体
- 4 基材
- 5 ガス供給路
- 6 混合ガス
- 7 プラズマ化混合ガス
- 8 排気路
- 1 0 薄膜

1 1 A ストリーマ放電

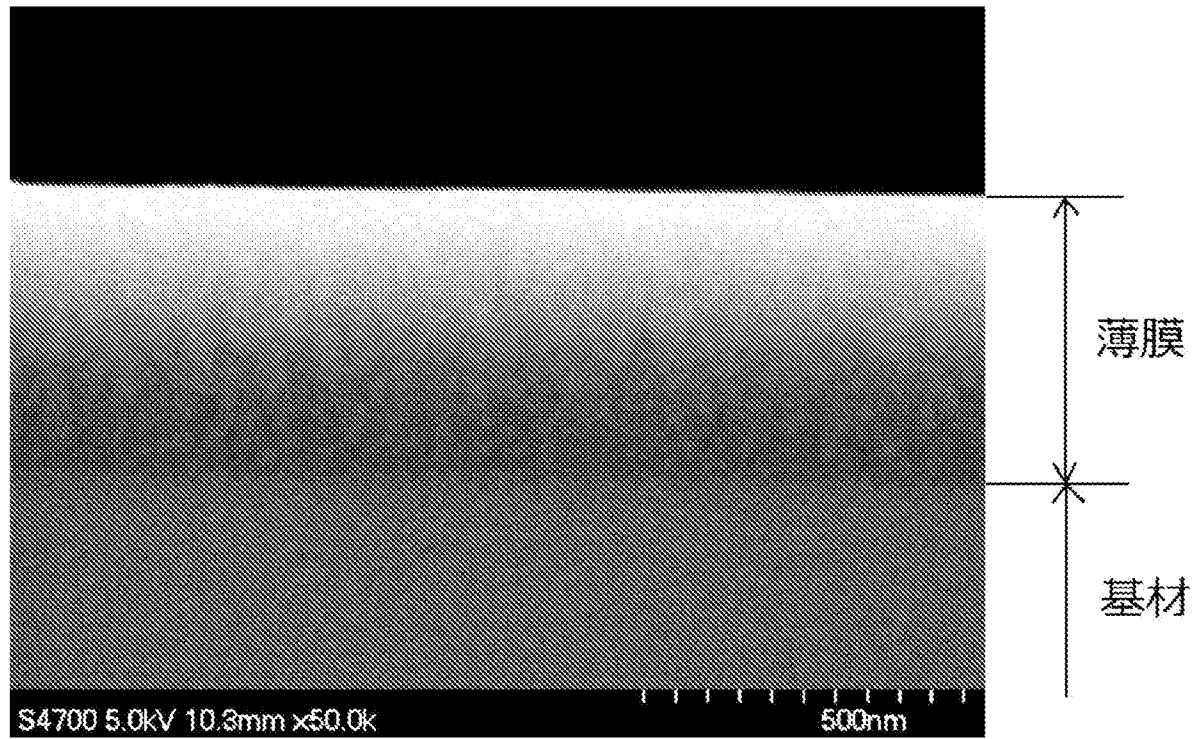
1 1 B グロー放電

1 2 電極（第 2 電極）

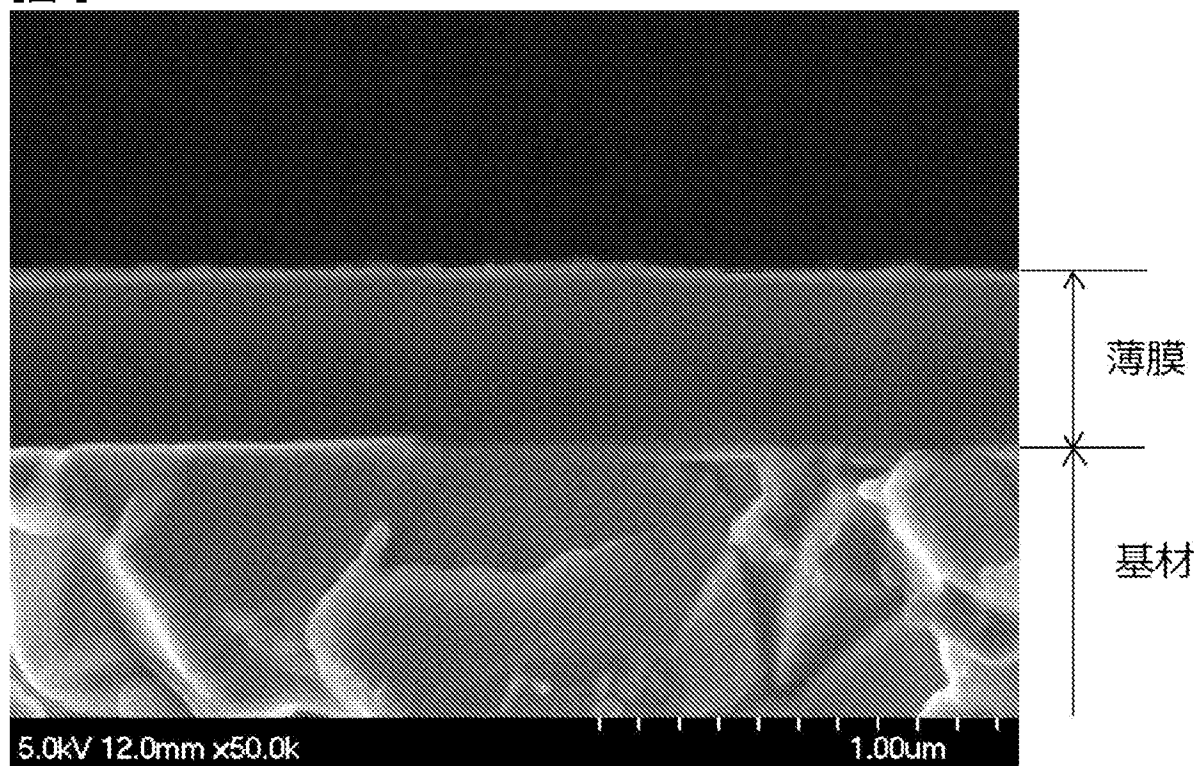
請求の範囲

- [請求項1] 基材の表面に設けられた薄膜において、
 該薄膜は、該薄膜の内表面から該薄膜の外表面に向かうにつれて粒
 界密度が連続的または断続的に小さくなる傾斜構造を有し、
 前記薄膜の前記基材の表面に接する最内部領域は、粒界の粒径が 1
 0 ～ 3 0 n m である粒界構造を有することを特徴とする薄膜。
- [請求項2] 電圧を印加する電源に接続された第 1 電極および接地された第 2 電
 極からなる一対の対向電極と、該一対の対向電極間に反応ガスおよび
 放電ガスを含む混合ガスを供給するガス供給路と、を備え、
 前記第 1 電極の対向面は固体誘電体によって覆われている成膜装置
 を用いた薄膜形成方法において、
 前記第 2 電極の対向面上に、表面抵抗が $10^{-8} \sim 10^3$ オーム / s
 q の範囲の基材を設置する工程と、
 大気圧または大気圧近傍の圧力下で、前記一対の対向電極間に前記
 ガス供給路から前記混合ガスを供給するとともに前記電源によって電
 圧を印加してストリーマ放電を発生させてプラズマ C V D で前記基材
 の表面に薄膜を形成する工程と、を有することを特徴とする薄膜形成
 方法。
- [請求項3] 前記放電ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素の少なくとも 1 種もし
 くはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の薄膜形
 成方法。
- [請求項4] 前記放電ガスは、ヘリウムからなるか、又はヘリウムとアルゴンと
 からなり、
 前記放電ガスの組成は、標準状態の体積比率としてヘリウムを 4 0
 ～ 1 0 0 % の範囲で含み、アルゴンを 6 0 ～ 0 % の範囲で含むことを
 特徴とする請求項 2 に記載の薄膜形成方法。

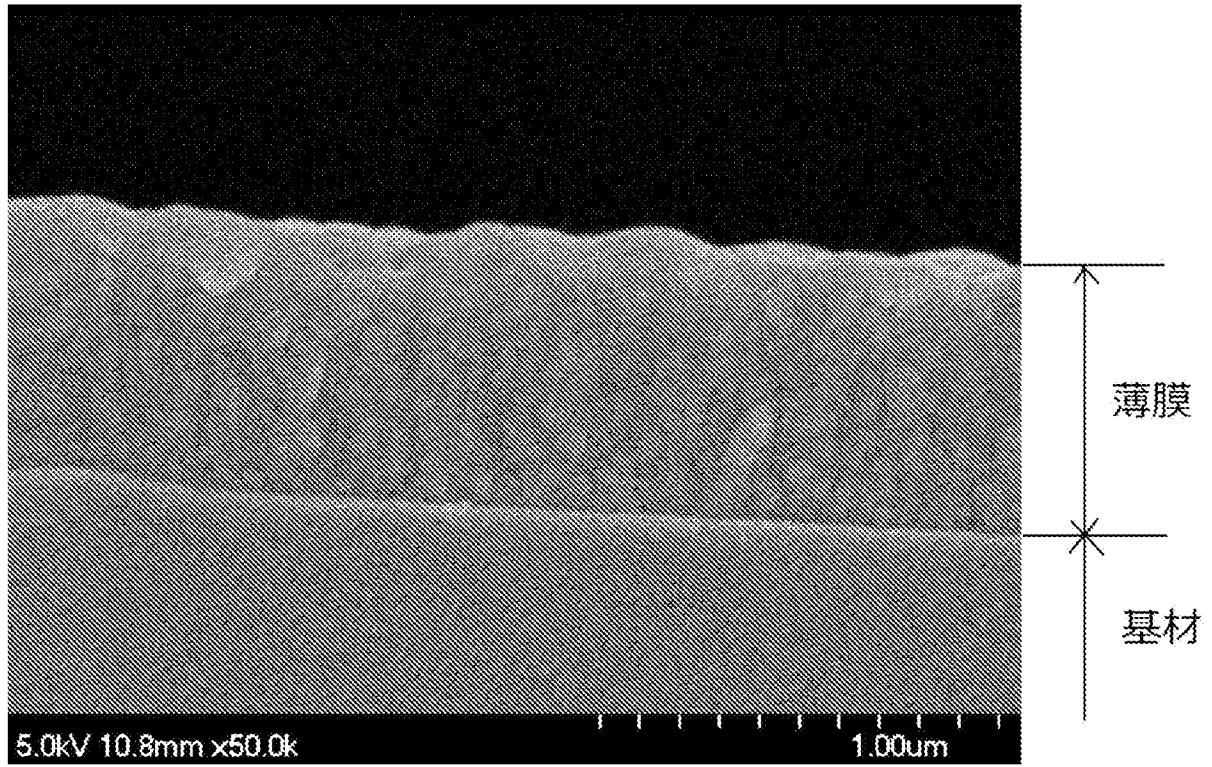
[図1]



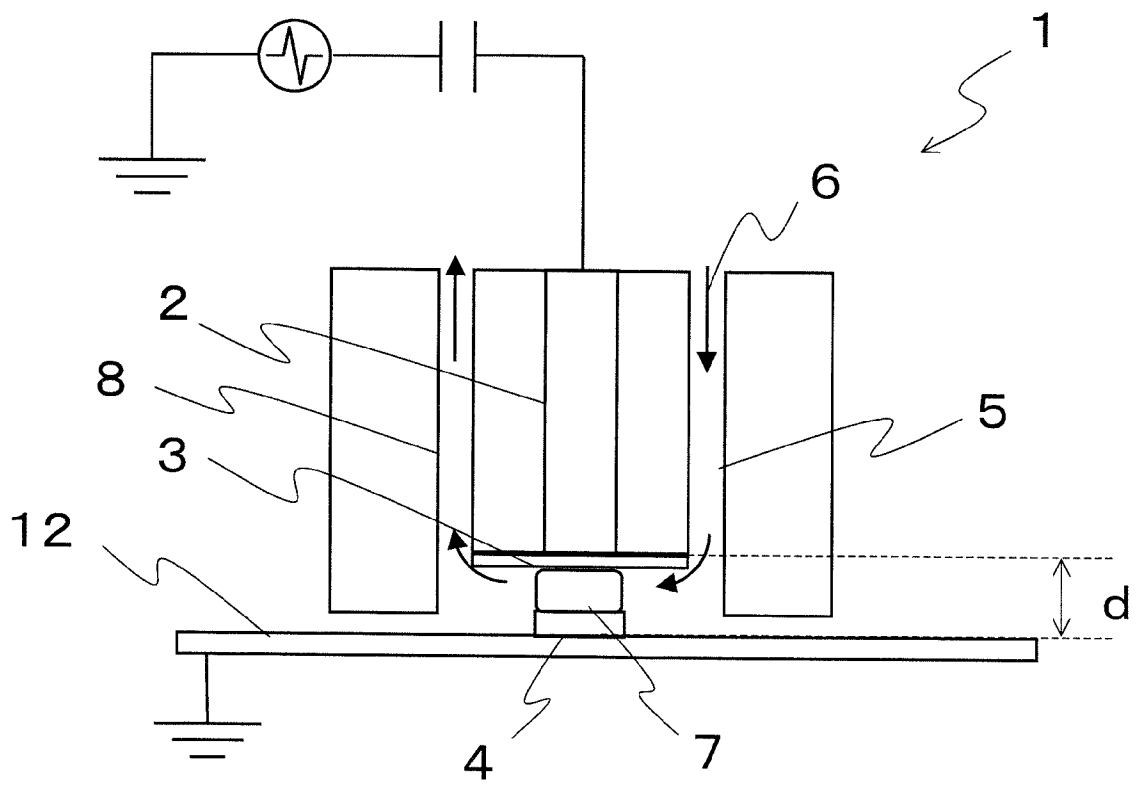
[図2]



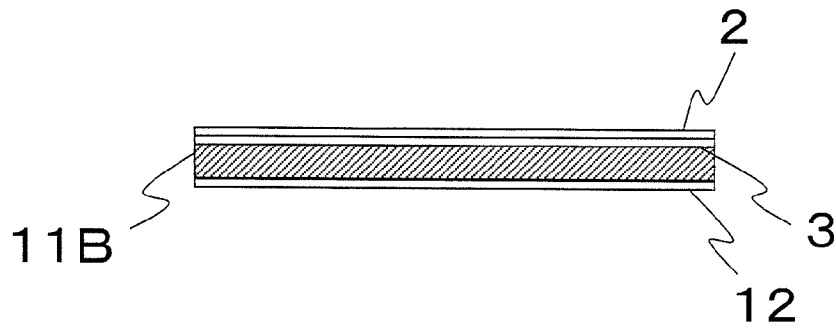
[図3]



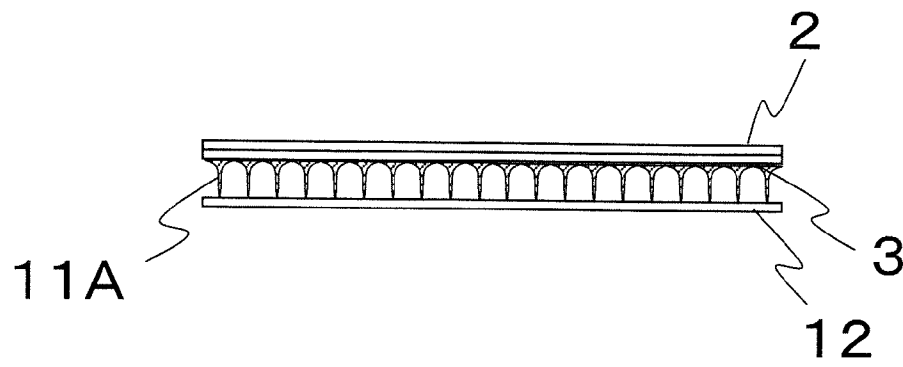
[図4]



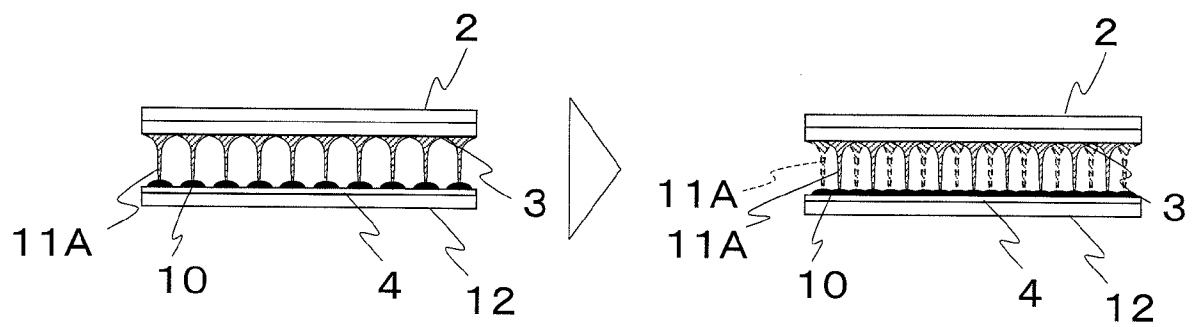
[図5]



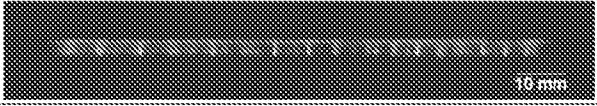
[図6]



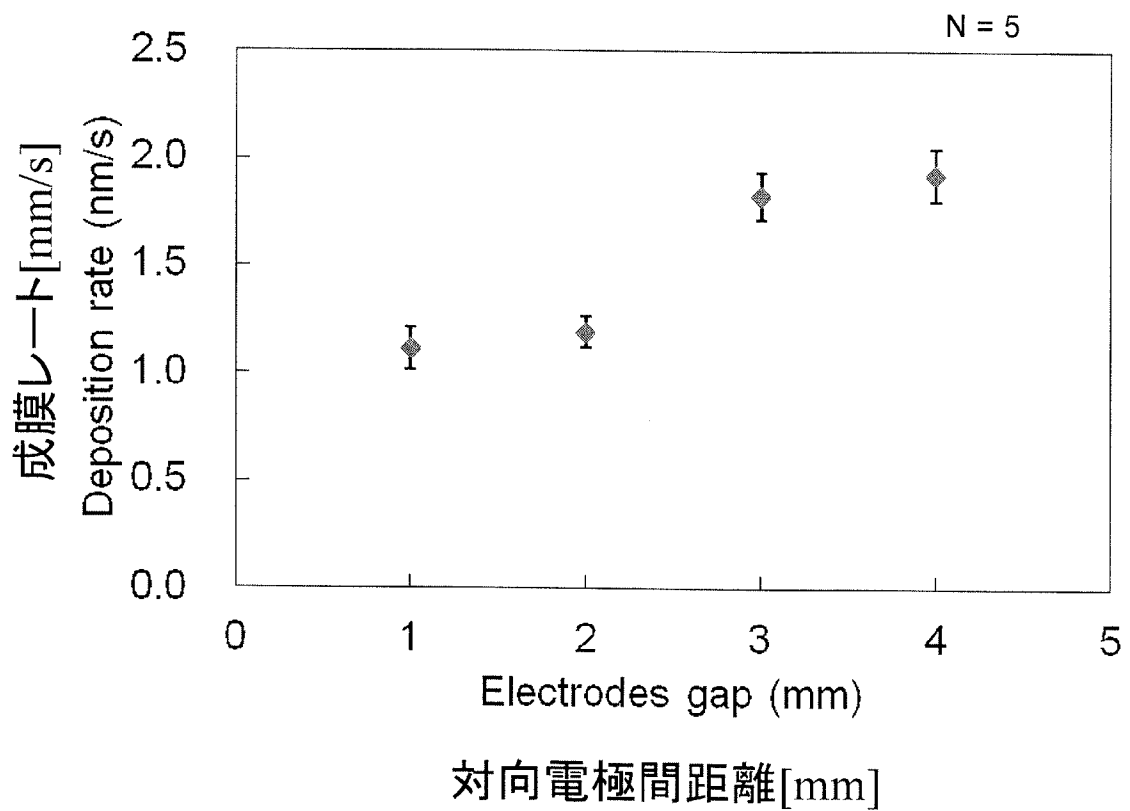
[図7]



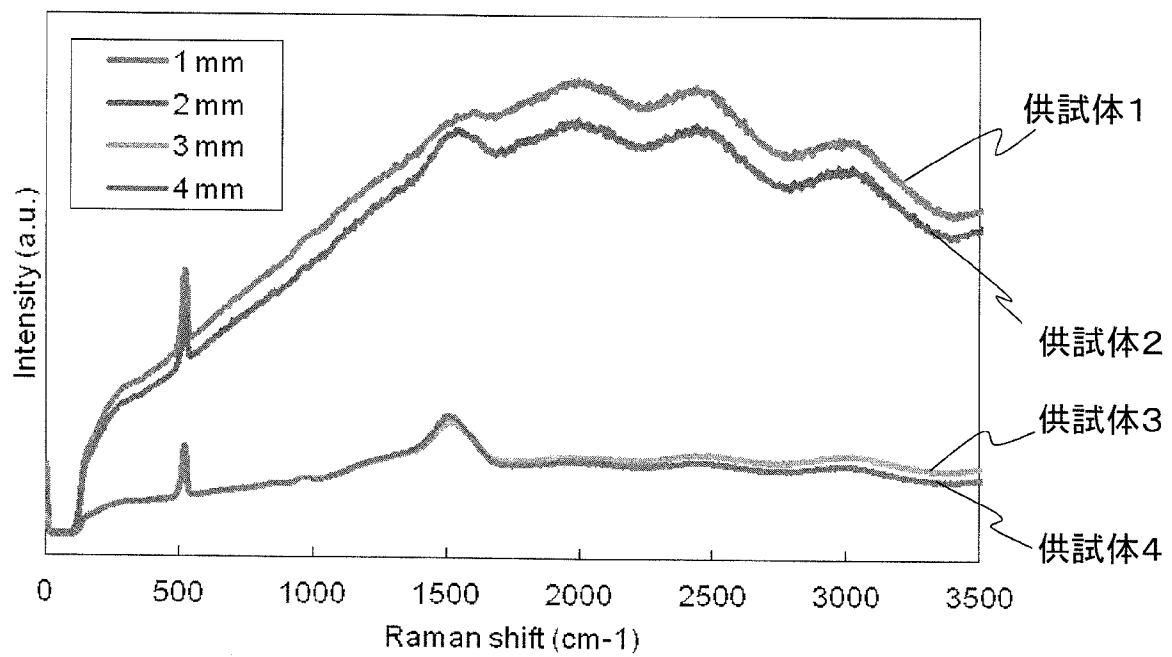
[図8]

供試体	対向電極間 距離[mm]	放電の形態	備考
1	1		比較例
2	2		比較例
3	3		本発明
4	4		本発明

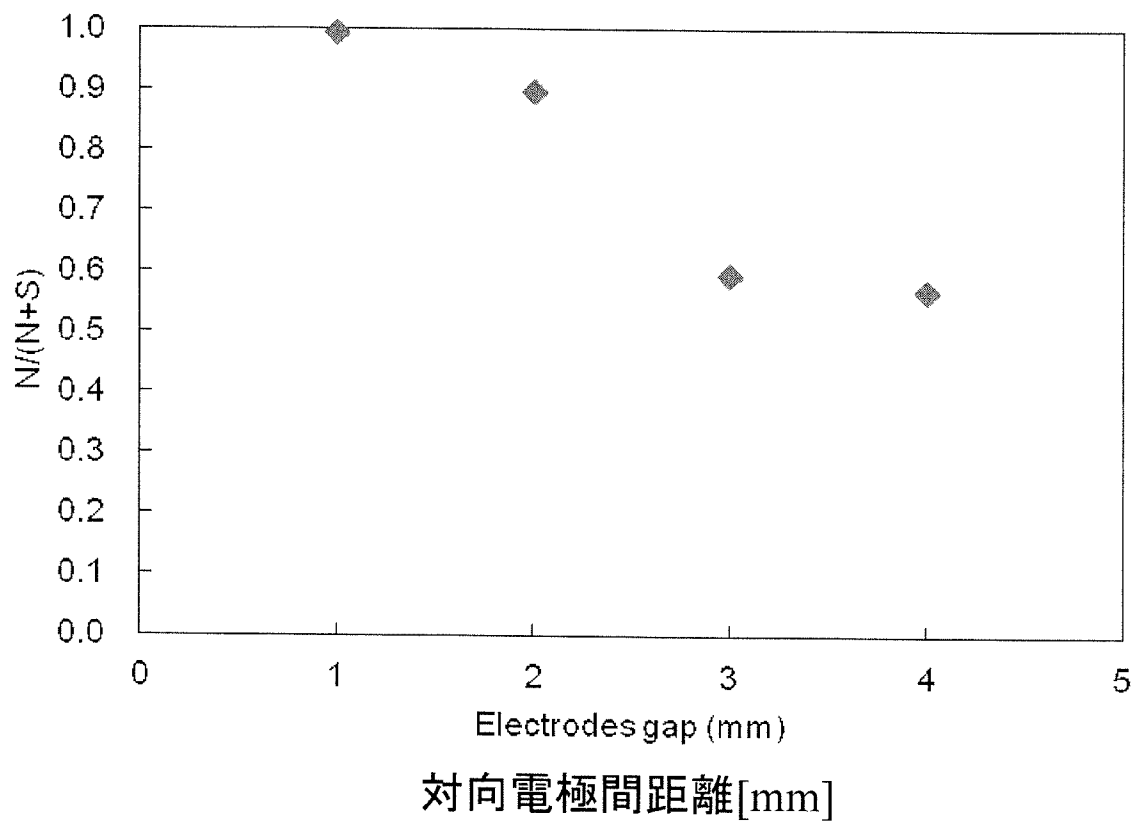
[図9]



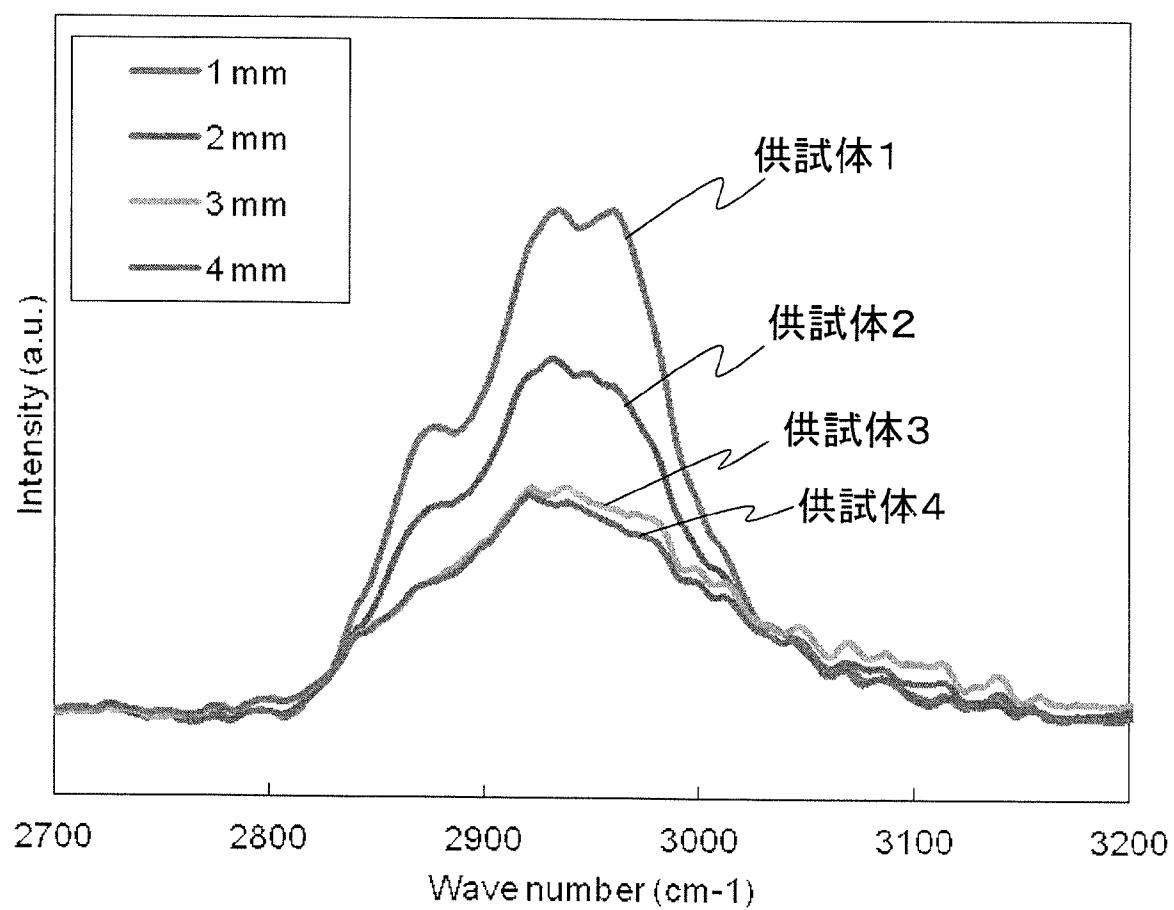
[図10]



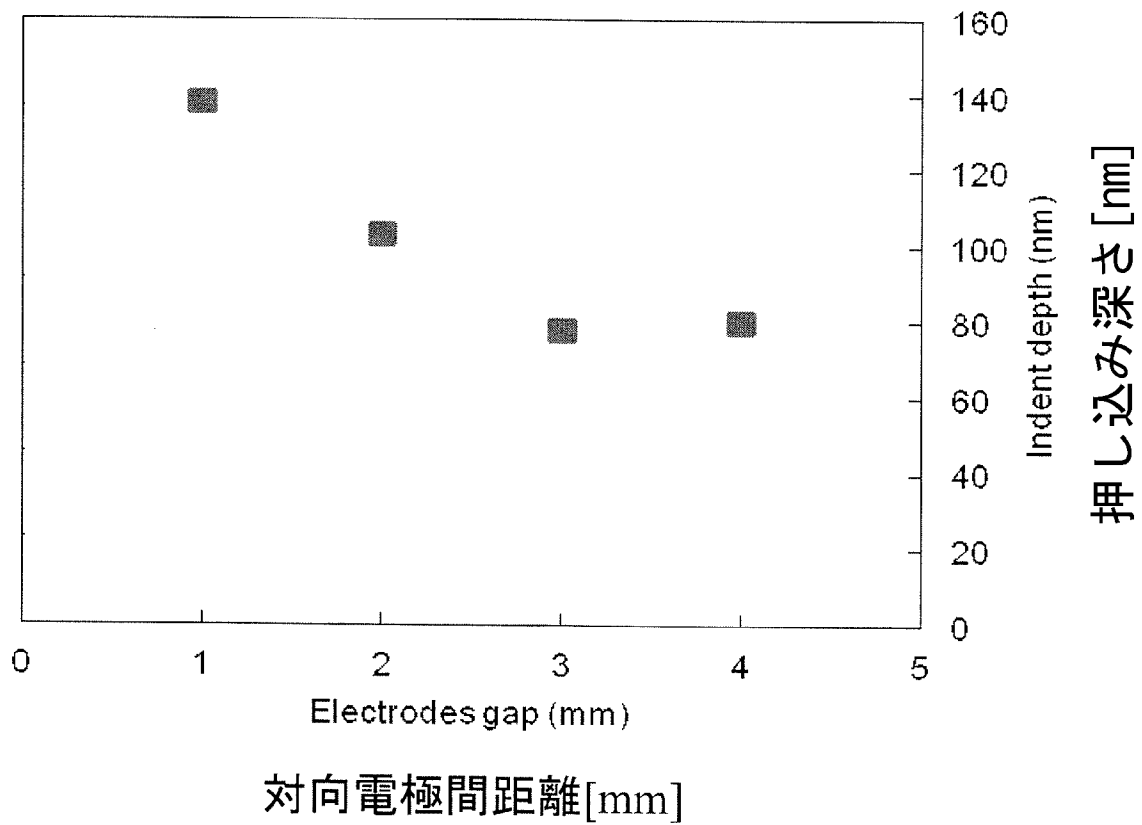
[図11]



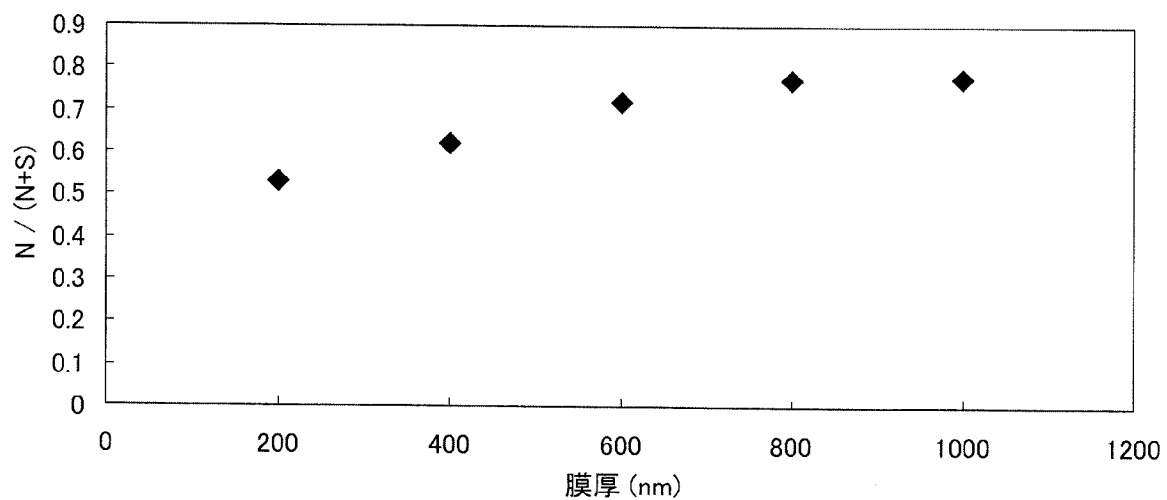
[図12]



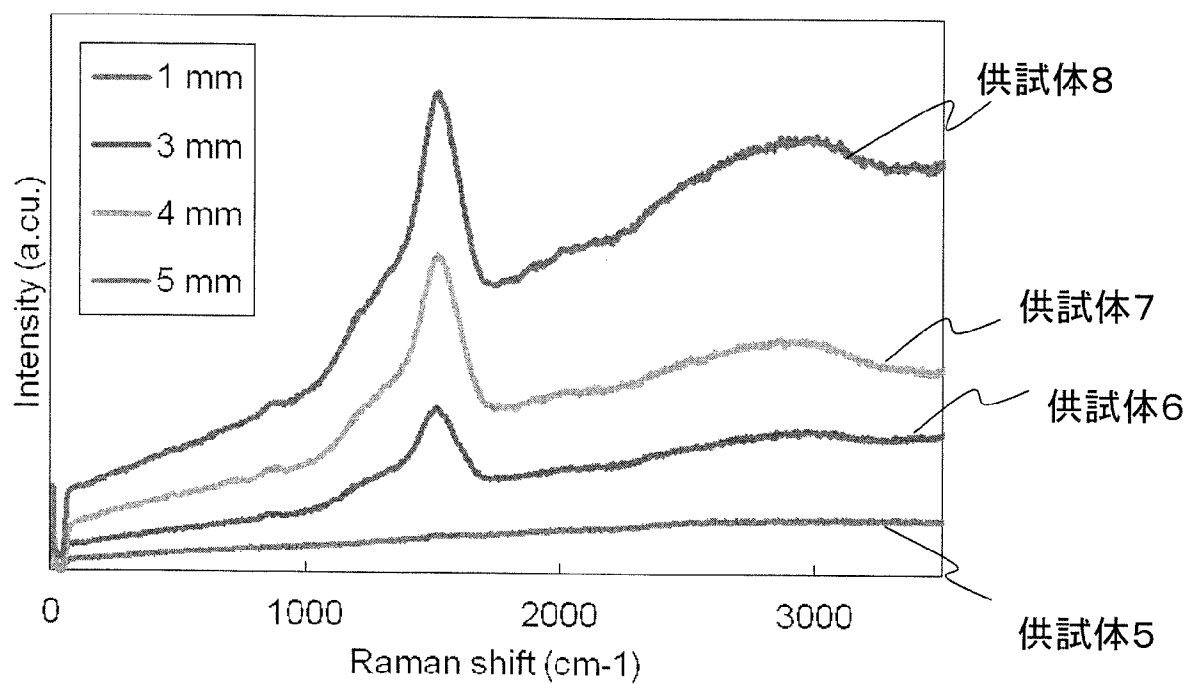
[図13]



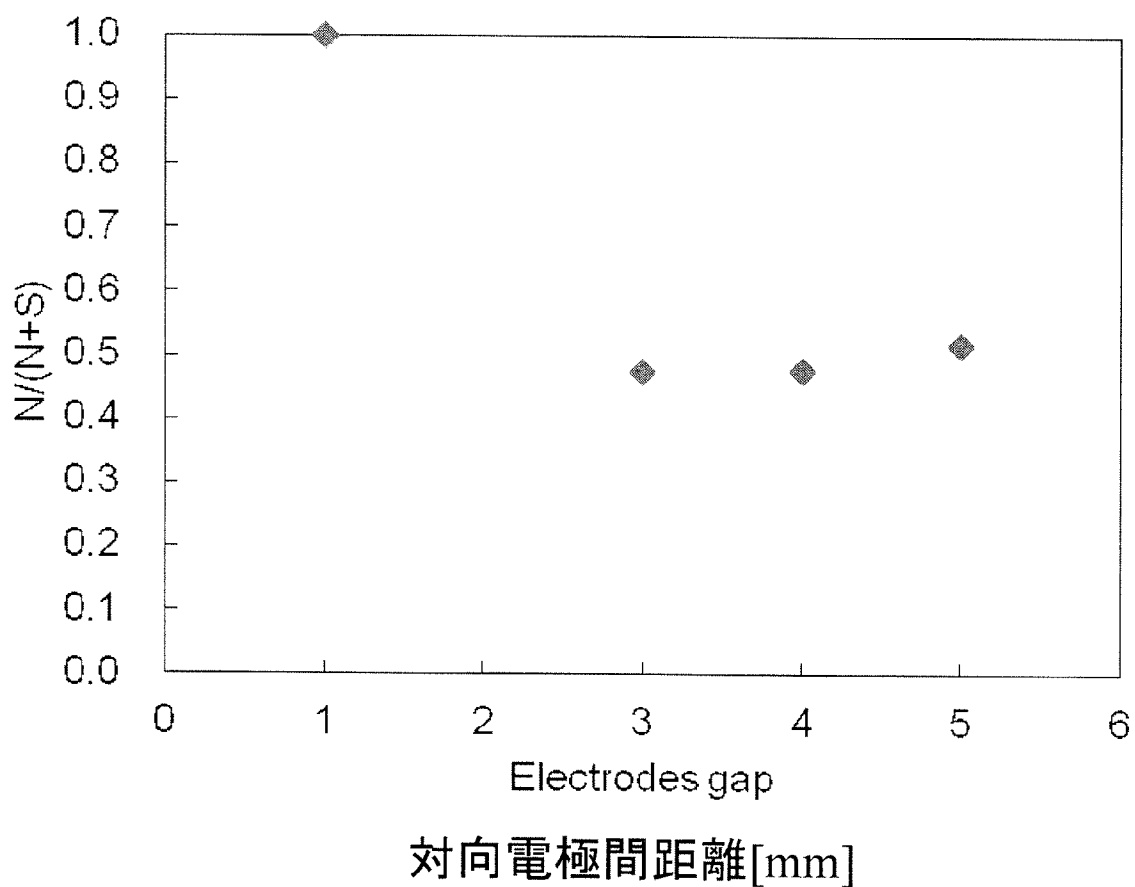
[図14]



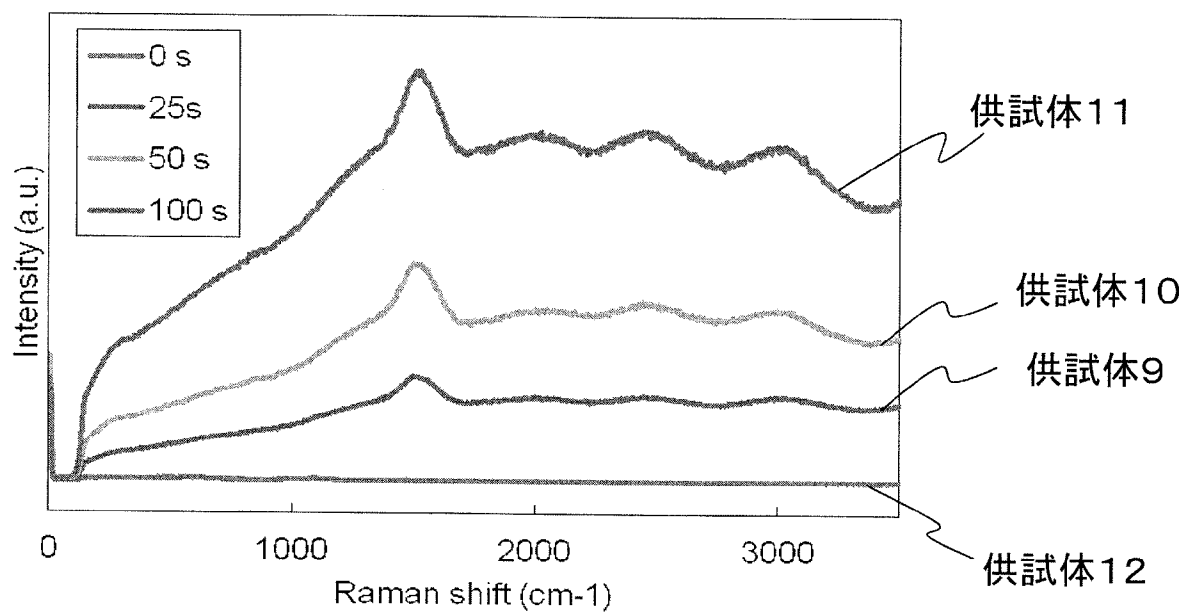
[図15]



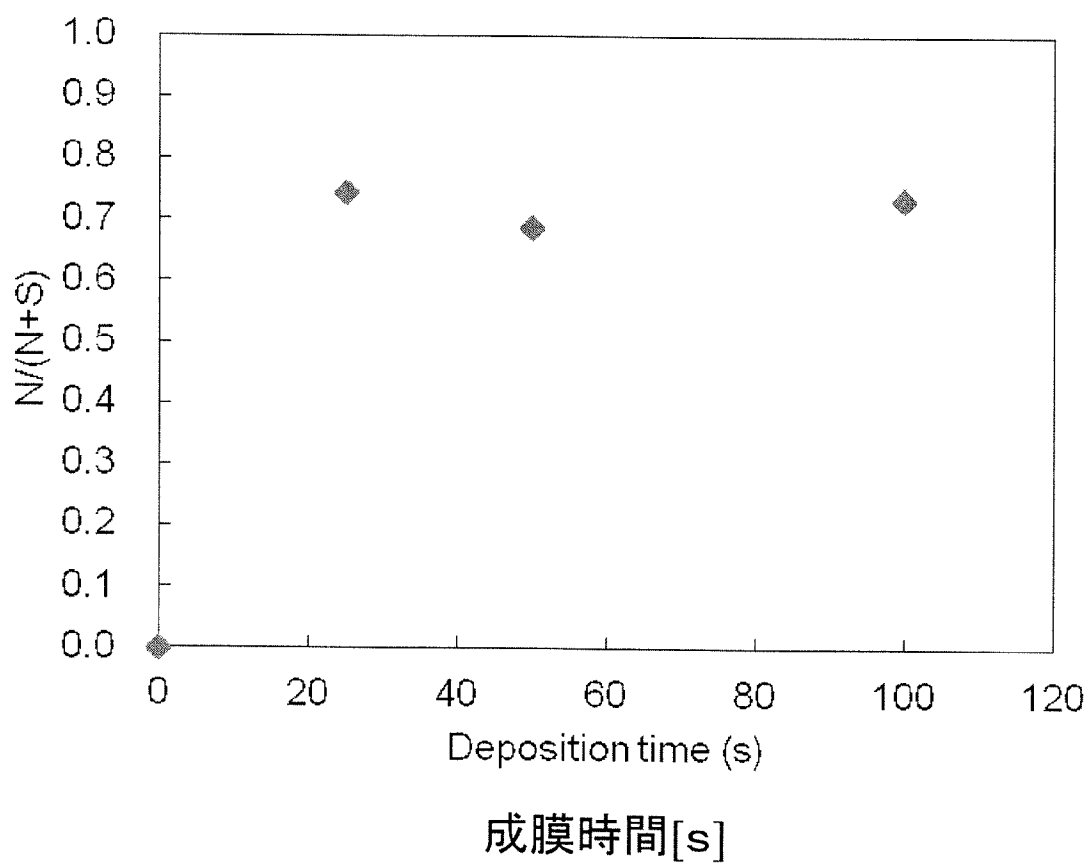
[図16]



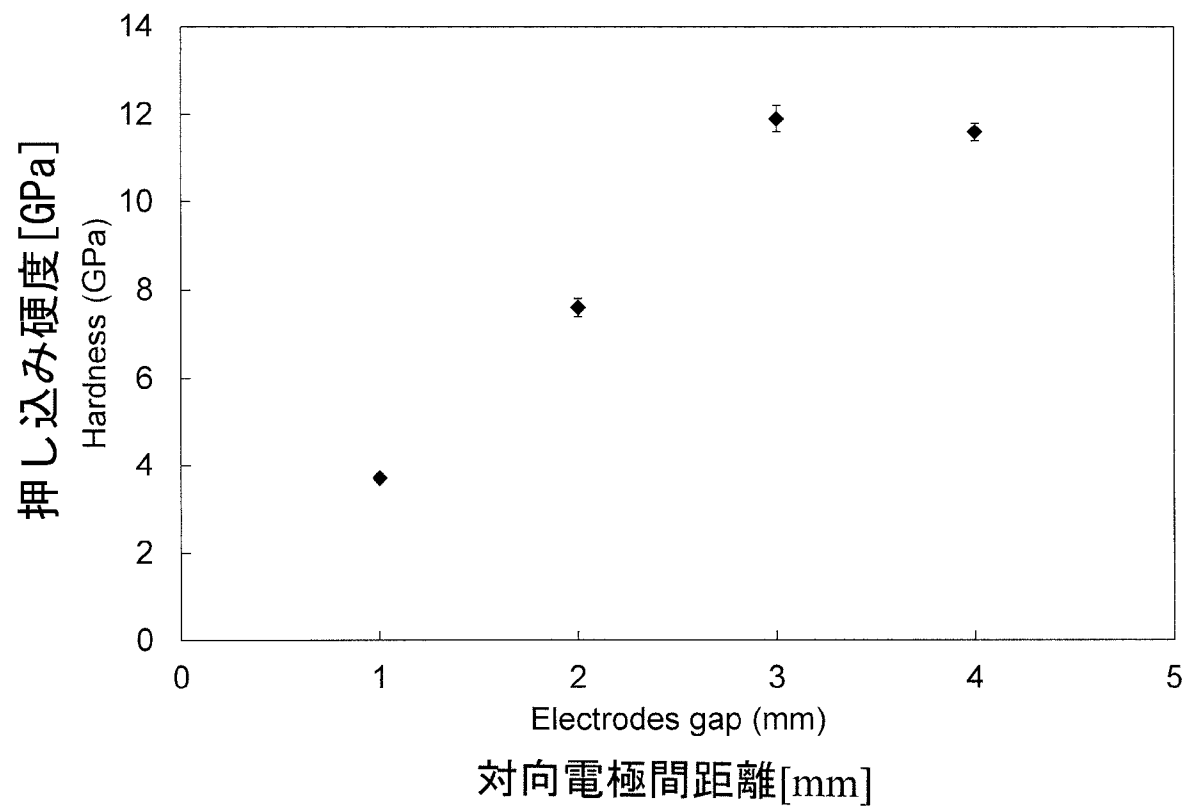
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/505(2006.01)i, B32B5/14(2006.01)i, H05H1/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/505, B32B5/14, H05H1/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-279778 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 03 December 2009 (03.12.2009), paragraphs [0035] to [0039], [0055] (Family: none)	1
A	JP 2007-194110 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), & US 2007/0175587 A1	1-4
A	JP 2005-123159 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), & US 2006/0042545 A1 & WO 2004/107394 A2 & DE 112004000057 B & TW 244673 B & KR 10-2005-0054984 A & CN 1700953 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May 2016 (30.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/505(2006.01)i, B32B5/14(2006.01)i, H05H1/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/505, B32B5/14, H05H1/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-279778 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2009.12.03, 段落 0035-0039, 0055（ファミリーなし）	1
A	JP 2007-194110 A（日本碍子株式会社）2007.08.02, & US 2007/0175587 A1	1-4
A	JP 2005-123159 A（松下電工株式会社）2005.05.12, & US 2006/0042545 A1 & WO 2004/107394 A2 & DE 112004000057 B & TW 244673 B & KR 10-2005-0054984 A & CN 1700953 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

塩谷 領大

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

4665