(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)

WIPO | PCT

(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１５番４５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１４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１４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１４番１号 慶應義塾大学 理工学部内 Kanagawa (JP).

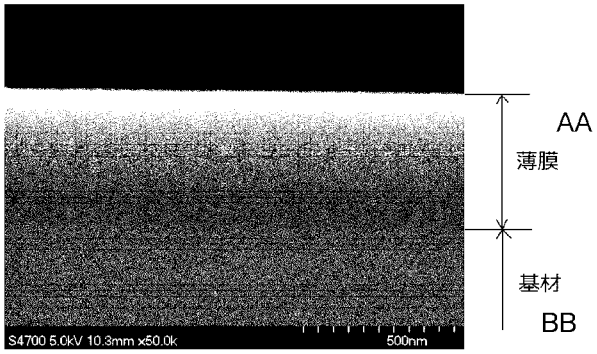
(74) 代理人: 田中 真理(**TANAKA, Mari**); 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目１２番５号瀬戸口ビル３階アイル知財事務所 Tokyo (JP).

(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１１月２９日　初版第１刷、ｐ２３－３３

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}～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１０～３０ｎｍ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、１００～８００ｎｍであることが好ましく、２００～６００ｎｍ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３０ｎｍ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３０ｎｍ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オーム／ｓｑ、厚さ０．３８ｍｍ）を電極１２の対向面上に配置し、１００ｋＰａの圧力下で、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）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５μｓ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５００ｎｍの薄膜を形成した。成膜時間は２５０ｓ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１０～３０ｎｍ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４０００００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３０ｎｍまでの領域（最内部領域）では、粒界の粒径が１０～３０ｎｍ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３０ｎｍ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、０．１Ｔｏｒｒ（１３．３Ｐａ）の圧力下で、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１３．５６ＭＨｚ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）２０ｍＬ／ｍｉｎと放電ガスとして窒素（N_2）１Ｌ／ｍｉｎとを含む混合ガスを用い、電源条件を周波数１０ｋＨｚ、パルス幅５μｓおよび電圧１８ｋＶ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１２ＧＰａ、大気圧法（グロー放電）では３ＧＰａ、真空法では１２ＧＰａであった。硬度は、

ナノインデンター・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テ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。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]　また耐磨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磨耗性が高かった。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１５００ｃｍ$^{-1}$付近のＧバンドと１３００ｃｍ$^{-1}$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１０００ｎｍ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２００ｎｍ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２００ｎｍでは０．５であり、８００ｎｍでは０．７５であった。そして、８００ｎｍ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、８００ｎｍ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ＳｉＯｘ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ＳｉＯｘ薄膜の耐磨耗性がもっとも高かった。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、その結果耐磨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からなる一対の対向電極２，１２と、一対の対向電極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}～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下で、一対の対向電極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（ＴｒＭＳ）、テトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）、テトラメトキシシラン（ＴＭＯＳ）またはヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳＯ）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２，１２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（ＤＢＤ）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ＣＶＤ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（ＧＤＢＤ）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２，１２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１１Ｂ、図６はストリーマ放電１１Ａ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２，１２間の距離が狭い条件（例えば、対向電極２，１２間の距離１ｍｍ、周波数２０ｋＨｚおよびピーク巾７ｋＶの正負パルス電圧、放電ガスＨｅ、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）１１Ｂ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（０．５ｍｍ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１２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１１Ａが発生することを見出した。このストリーマ放電は、１ｃｍ^{2}あたり２本から１０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－スチレンスルフォン酸））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２，１２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２，１２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。

（数１）$\alpha d = 20$ …（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８０～１２０ｋＰａ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３ｍｍ以上２０ｍｍ以下の範囲とすることが好ましい。３ｍｍ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。２０ｍｍ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、４ｍｍ以上１５ｍｍ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１～１００ｋＨｚの範囲であり、かつ換算電界が３０～１０００Ｔｄ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１１Ａ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１０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１０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、それにともなって形成される薄膜１０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１０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１００℃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ＣＶＤ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２，１２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オーム／ｓｑ、厚さ０．３８ｍｍ）を電極１２の対向面上に配置し、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５μｓおよび電圧１０ｋＶ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５００ｎｍの薄膜を形成した。膜厚は、触針式表面形状測定器（Ｄｅｋｔａｋ３０３０、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２ｍｍ（供試体２），３ｍｍ（供試体３），４ｍｍ（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１ｍｍ）はグロー放電であった。供試体２（対向電極間距離２ｍｍ）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、４ｍｍ）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３ｍｍ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、放電の形態をグレー諧調に処理した画像を示したが、放電の形態はグレー諧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５００ｎｍ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３ｍｍ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（ｉｎＶｉａ ＳｔｒｅａｍＬｉｎｅ Ｐｌｕｓ、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３ｍｍ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３ｍｍ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ｓｐ^3－ＣＨｘ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３ｍｍ以上とすることで、Ｃ－Ｈに起因する２８００～３０００ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度が大幅に減少した。特に、ｓｐ^3－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０．４１ｎｍ、供試体２が０．２９ｎｍ、供試体３が０．１９ｎｍ、供試体４が０．２５ｎｍ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、ナノインデンター・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テ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３ｍｍ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２，１２間の距離ｄを１ｍｍとし、基材４としてＳＵＳ３０４（表面抵抗７×１０$^{-3}$オーム／ｓｑ、厚さ０．１ｍｍ）を電極１２の対向面上に配置し、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２０ｋＨｚ、パルス幅５μｓ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２８０ｎｍの薄膜を形成した。成膜時間は１２０ｓ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２，１２間の距離ｄを３ｍｍ（供試体６），４ｍｍ（供試体７），５ｍｍ（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１ｍｍでは、Ｇ－ｂａｎｄが確認できなかったが、電極間距離を３ｍｍ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３ｍｍ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１μｍのＳｎO_2をコーティングした基材（表面抵抗１０^{3}オーム／ｓｑ）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５μｓ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／ｓｑ、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／ｓｑ、厚さ０．３８ｍｍ）を電極１２の対向面上に配置し、１００ｋＰａの圧力下で、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５μｓ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ＳｉＯｘ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／ｓｑ、厚さ０．３８ｍｍ）を電極１２の対向面上に配置し、１００ｋＰａの圧力下で、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５μｓ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）３Ｌ／ｍｉｎおよびアルゴン（Ａｒ）２Ｌ／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）２Ｌ／ｍｉｎおよびアルゴン（Ａｒ）３Ｌ／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）１Ｌ／ｍｉｎおよびアルゴン（Ａｒ）４Ｌ／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）５Ｌ／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5μm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5μm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5μm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}～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１０）

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１１）

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２～１０のいずれか一つに記載の薄膜形成方法。

[0106] （付記１２）

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％の範囲で含むことを特徴とする付記１１に記載の薄膜形成方法。

[0107] （付記１３）

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２～１２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

１０　薄膜

１１Ａ　ストリーマ放電

１１Ｂ　グロー放電

１２　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１０～３０ｎｍ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}～10^{3}オーム／ｓｑの範囲の基材を設置する工程と、

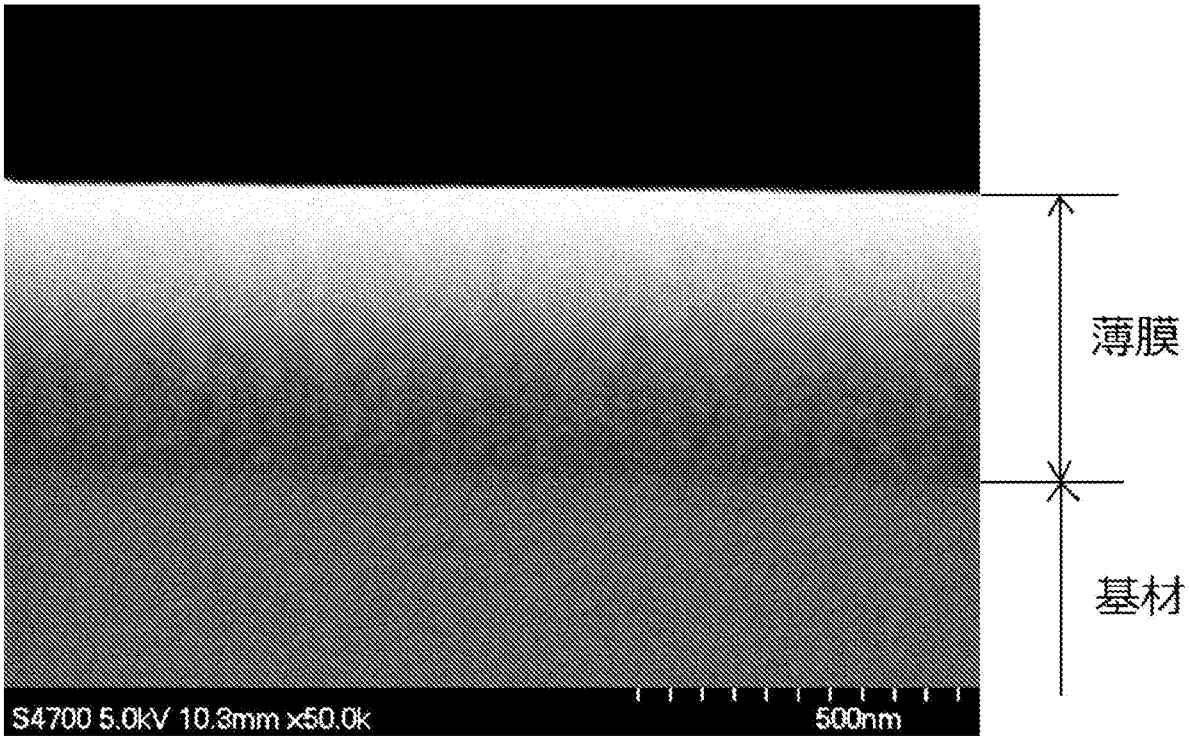
大気圧または大気圧近傍の圧力下で、前記一対の対向電極間に前記ガス供給路から前記混合ガスを供給するとともに前記電源によって電圧を印加してストリーマ放電を発生させてプラズマＣＶＤで前記基材の表面に薄膜を形成する工程と、を有することを特徴とする薄膜形成方法。

[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。

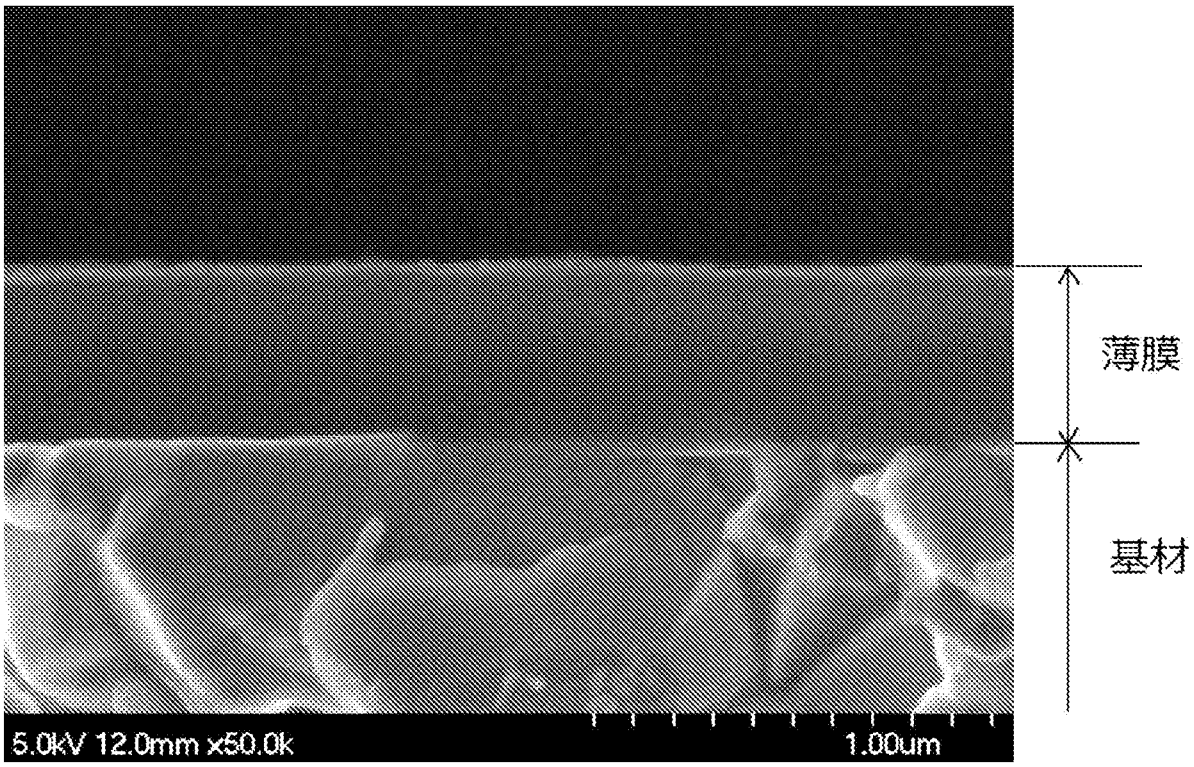
[請求項4] 前記放電ガスは、ヘリウムからなるか、又はヘリウムとアルゴンとからなり、

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４０～１００％の範囲で含み、アルゴンを６０～０％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。

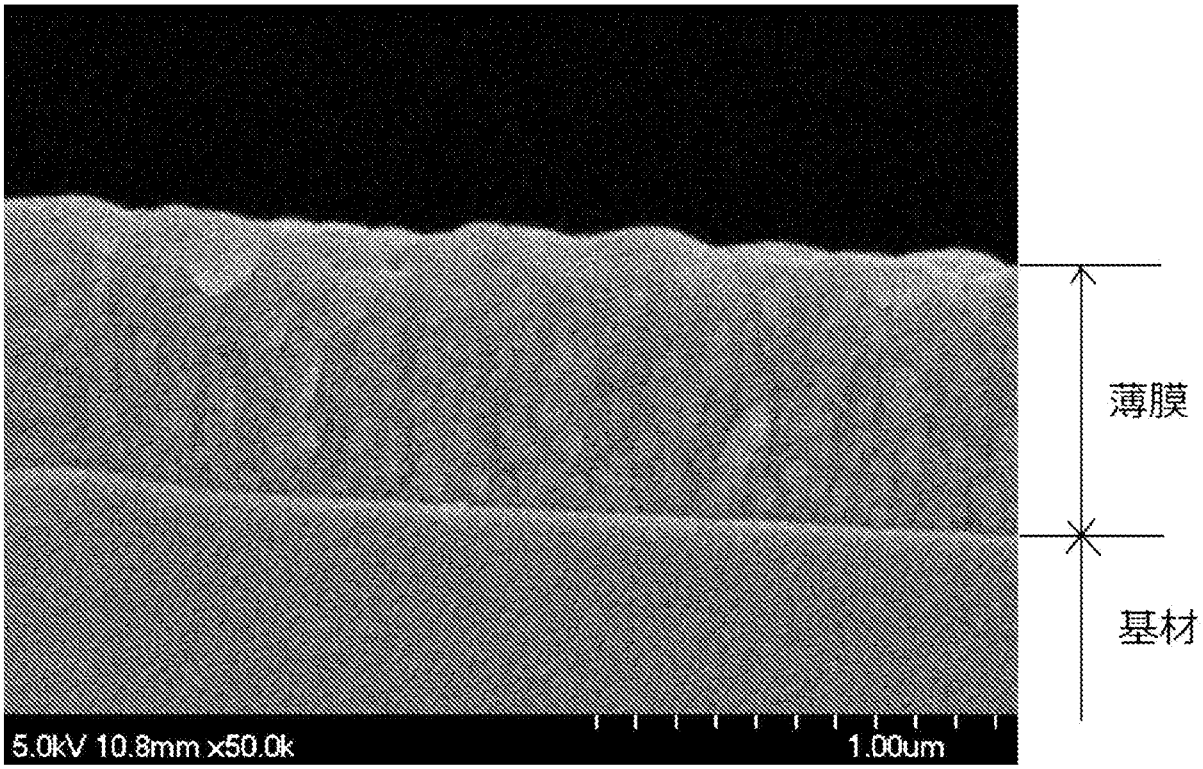
[図1]


薄膜
基材
S4700 5.0kV 10.3mm x50.0k
500nm

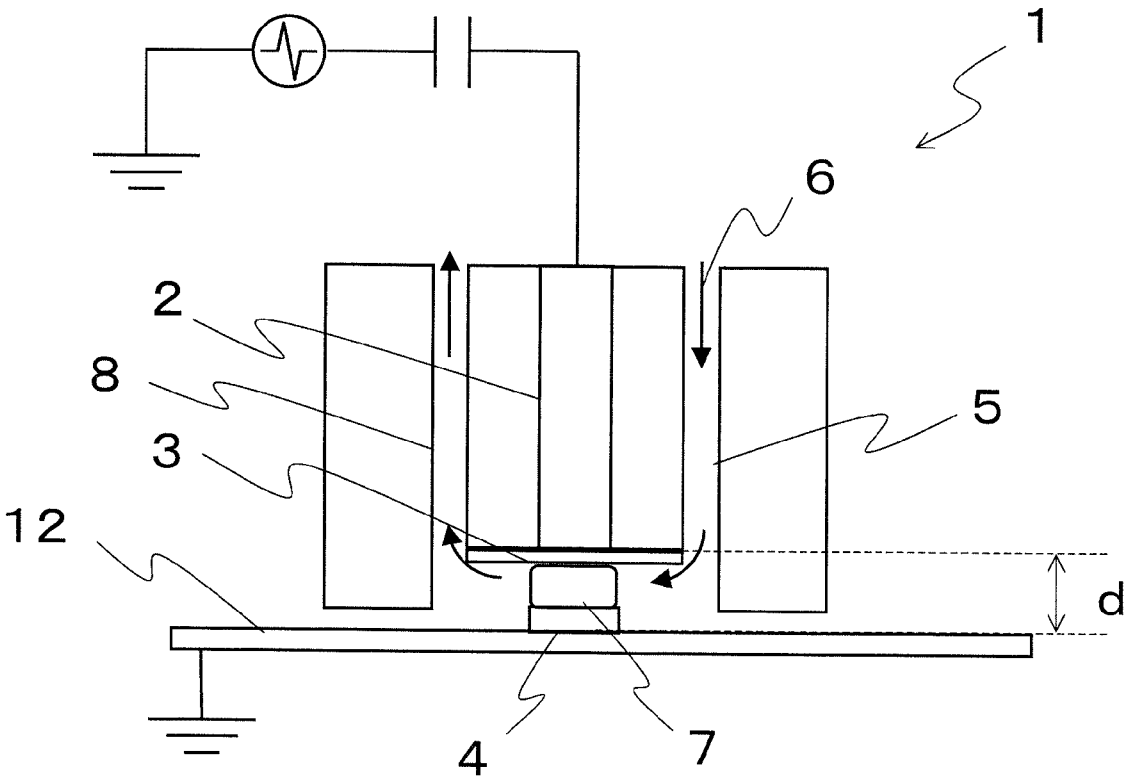
[図2]


薄膜
基材
5.0kV 12.0mm x50.0k
1.00um

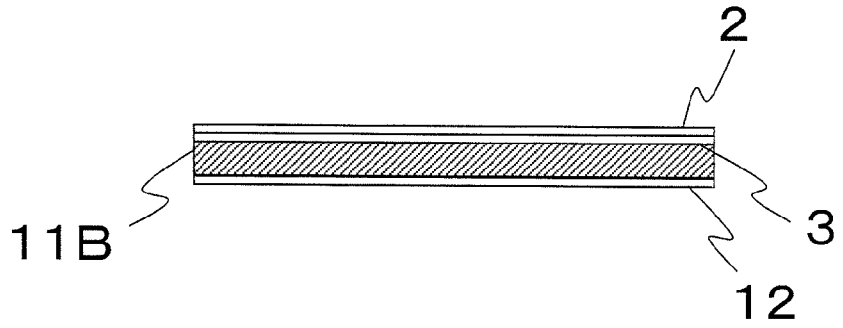
[図3]



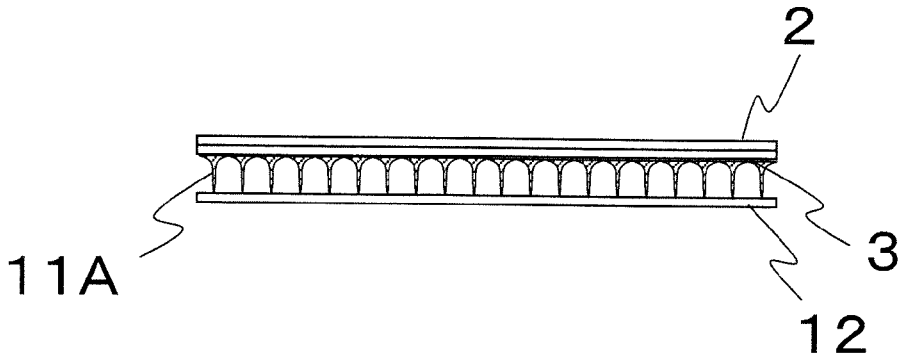
[図4]



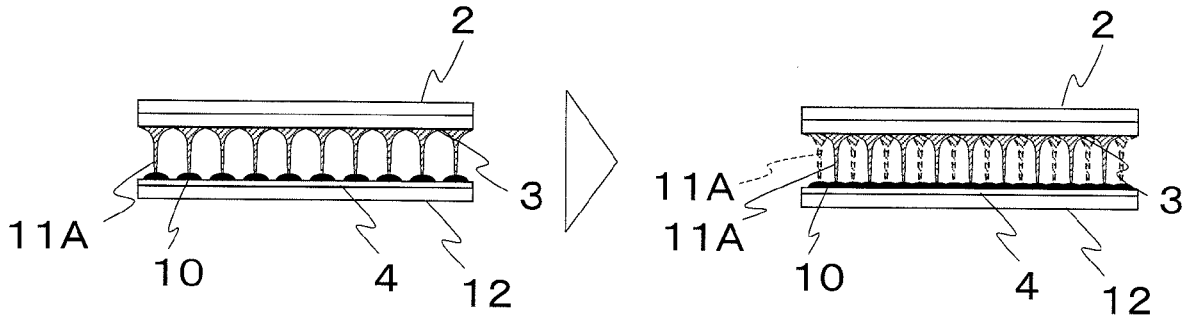
[図5]



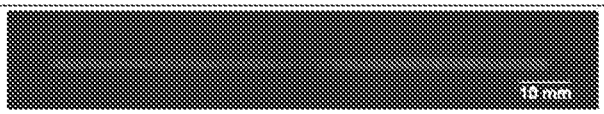
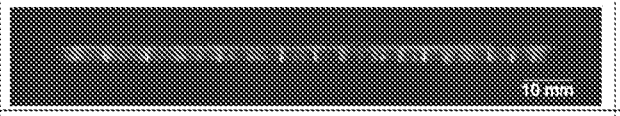
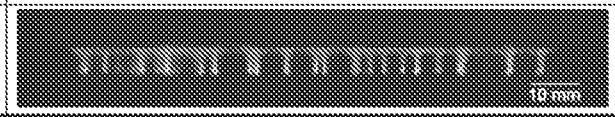
[図6]



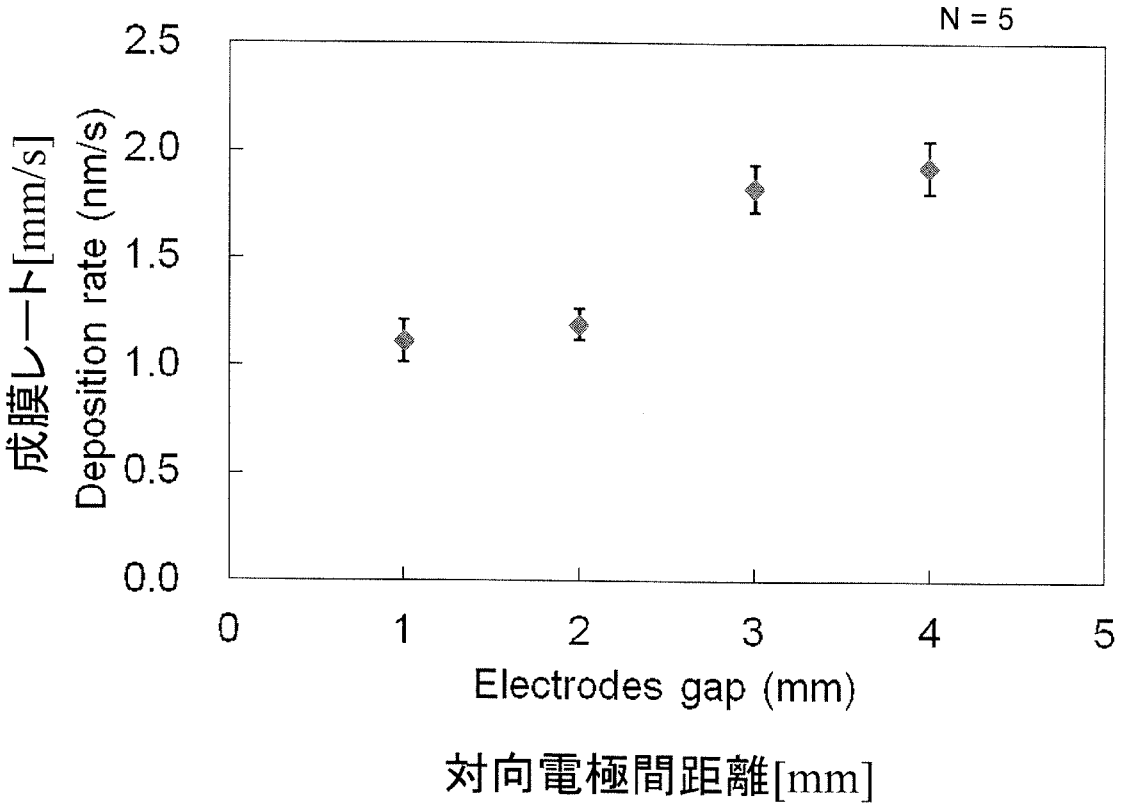
[図7]



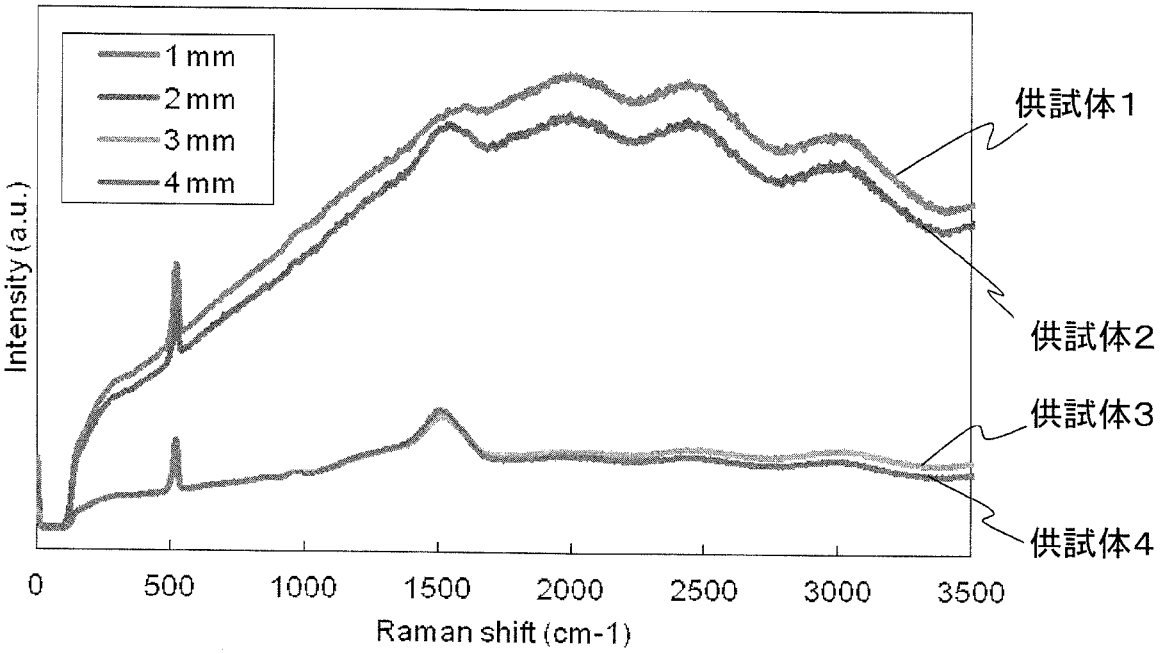
[図8]

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

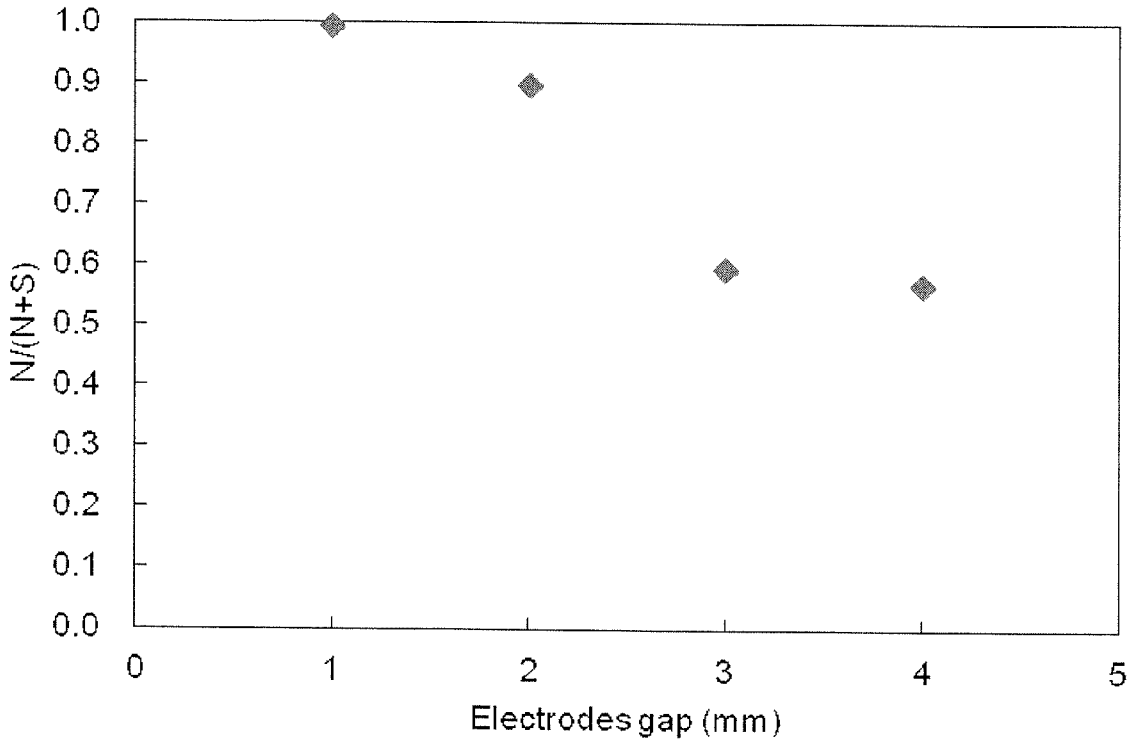
[図9]



[図10]

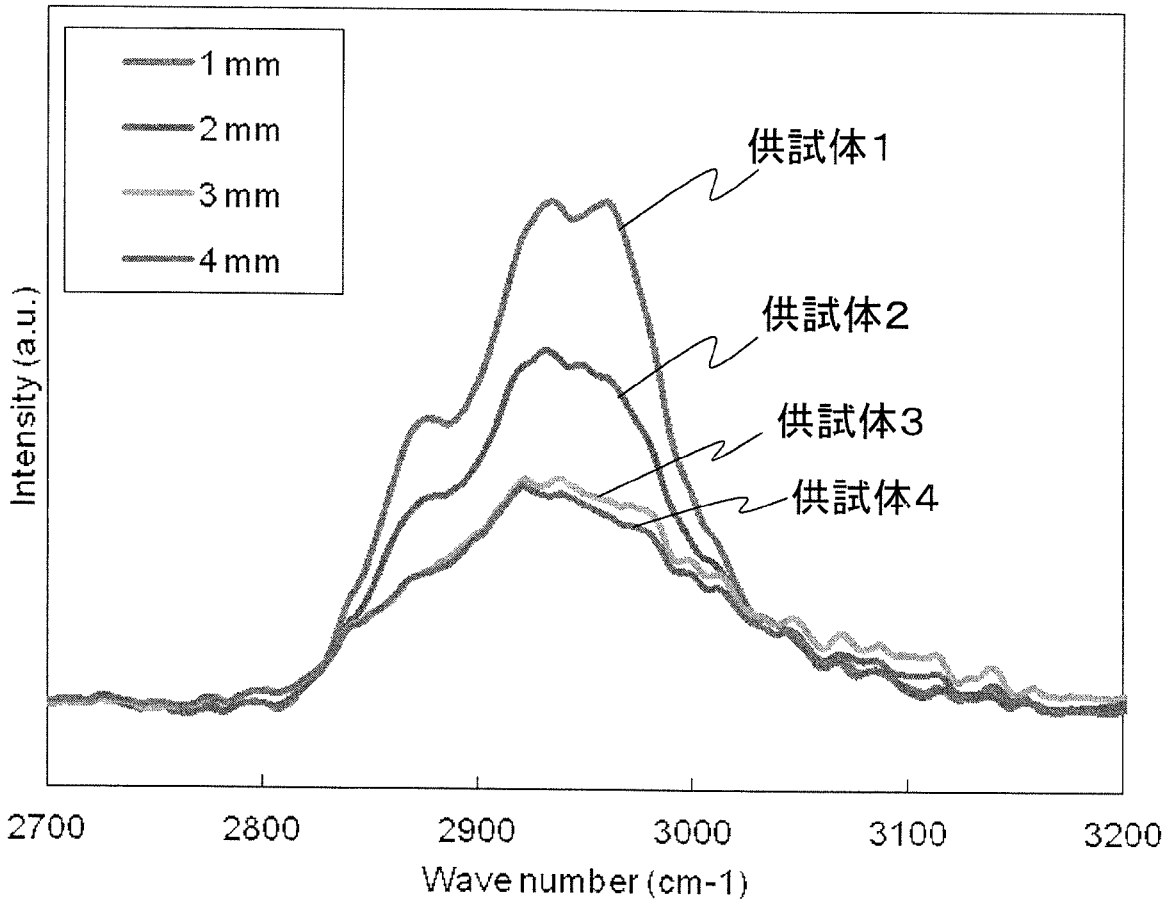


[図11]

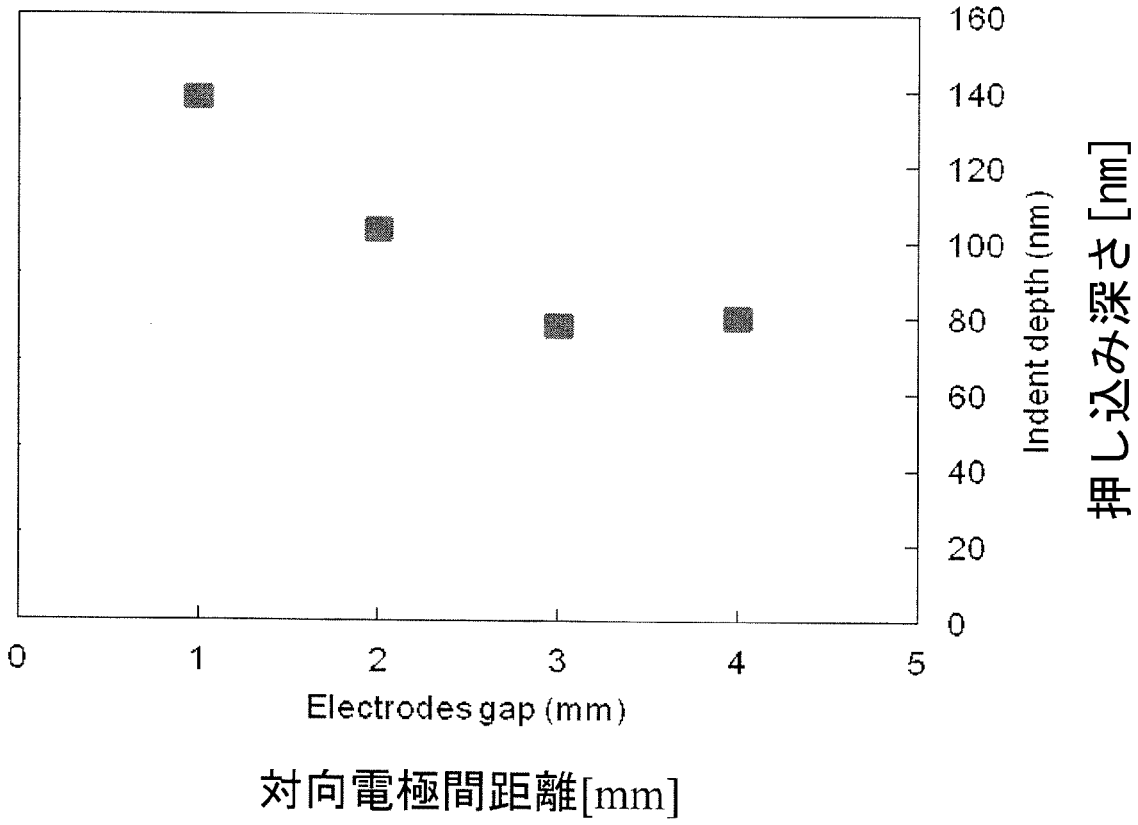


対向電極間距離[mm]

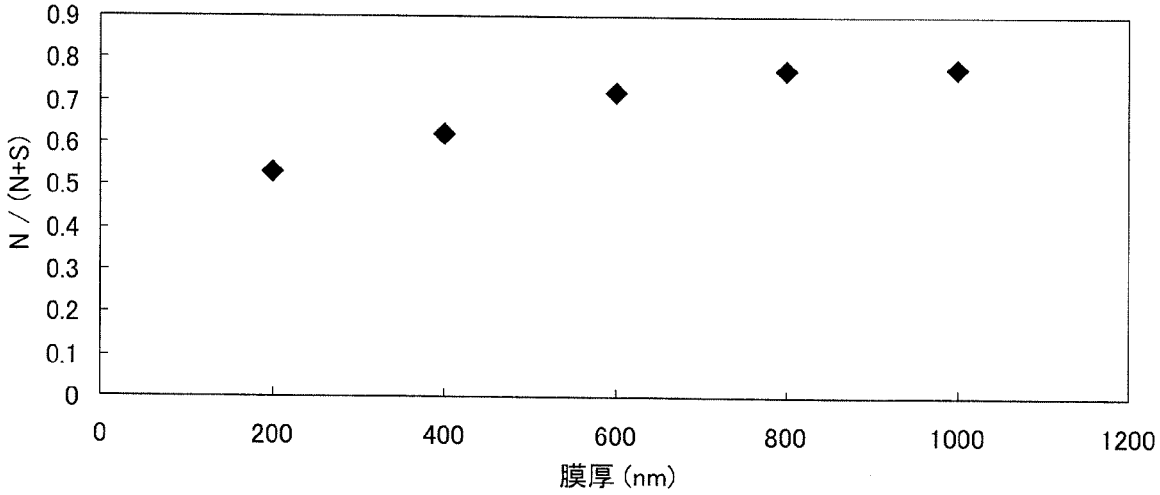
[図12]


1 mm
2 mm
3 mm
4 mm
供試体1
供試体2
供試体3
供試体4
Intensity (a.u.)
2700
2800
2900
3000
3100
3200
Wave number (cm-1)

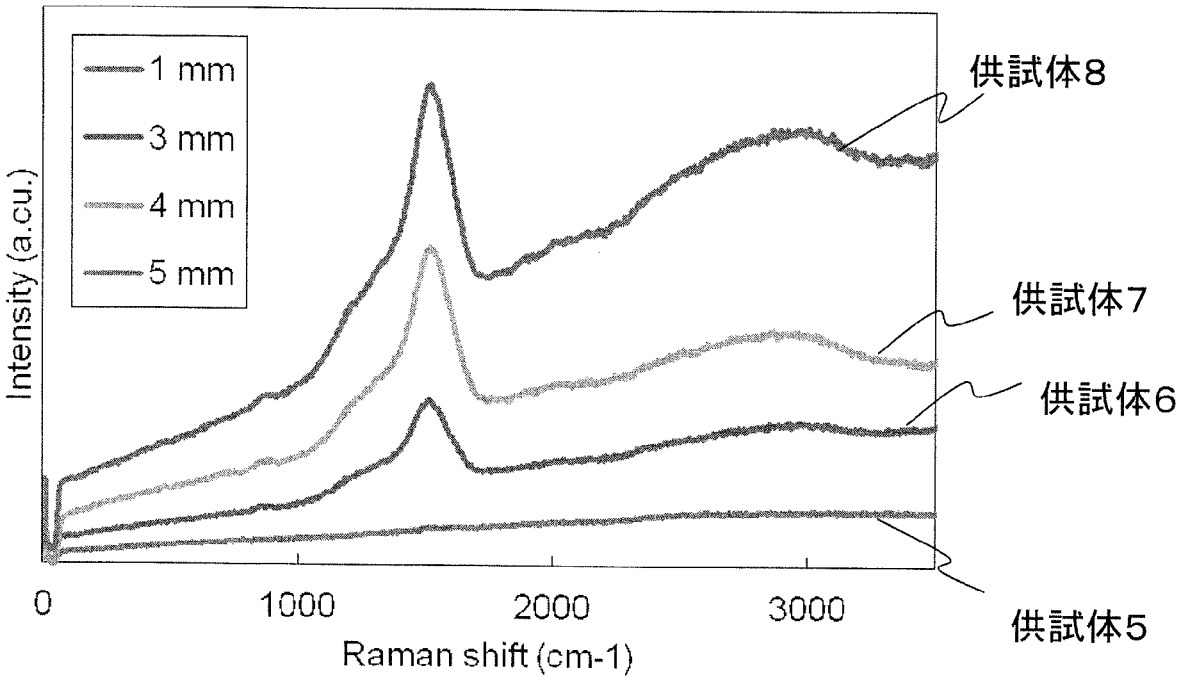
[図13]


160
140
120
100
80
60
40
20
0
Indent depth (nm)
押し込み深さ[nm]
0
1
2
3
4
5
Electrodes gap (mm)
対向電極間距離[mm]

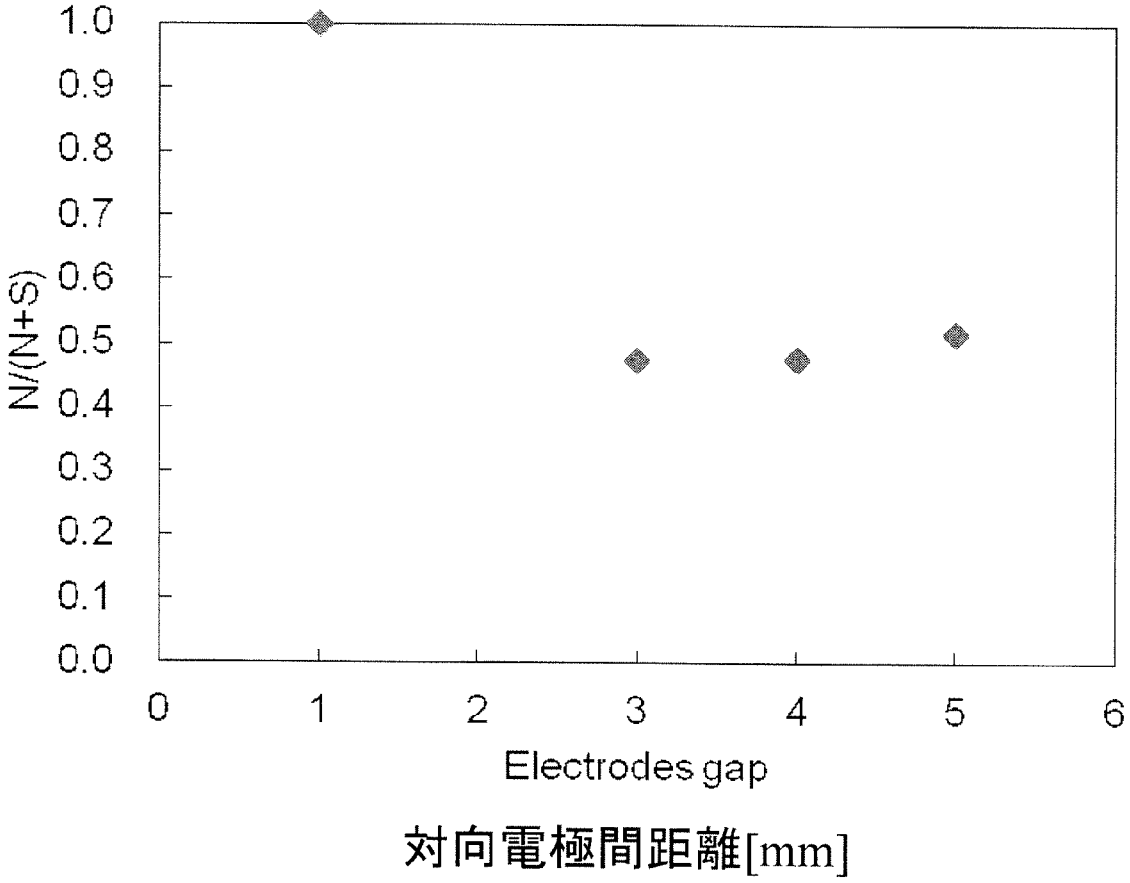
[図14]


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
N / (N+S)
0
200
400
600
800
1000
1200
膜厚 (nm)

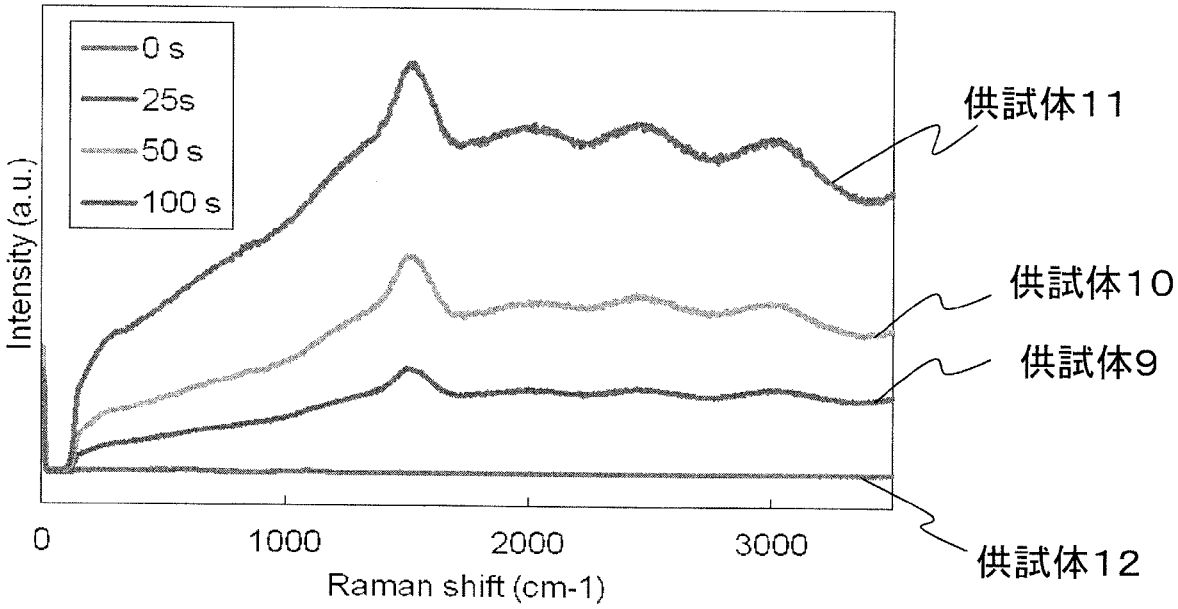
[図15]


1 mm
3 mm
4 mm
5 mm
Intensity (a.cu.)
0
1000
2000
3000
Raman shift (cm-1)
供試体8
供試体7
供試体6
供試体5

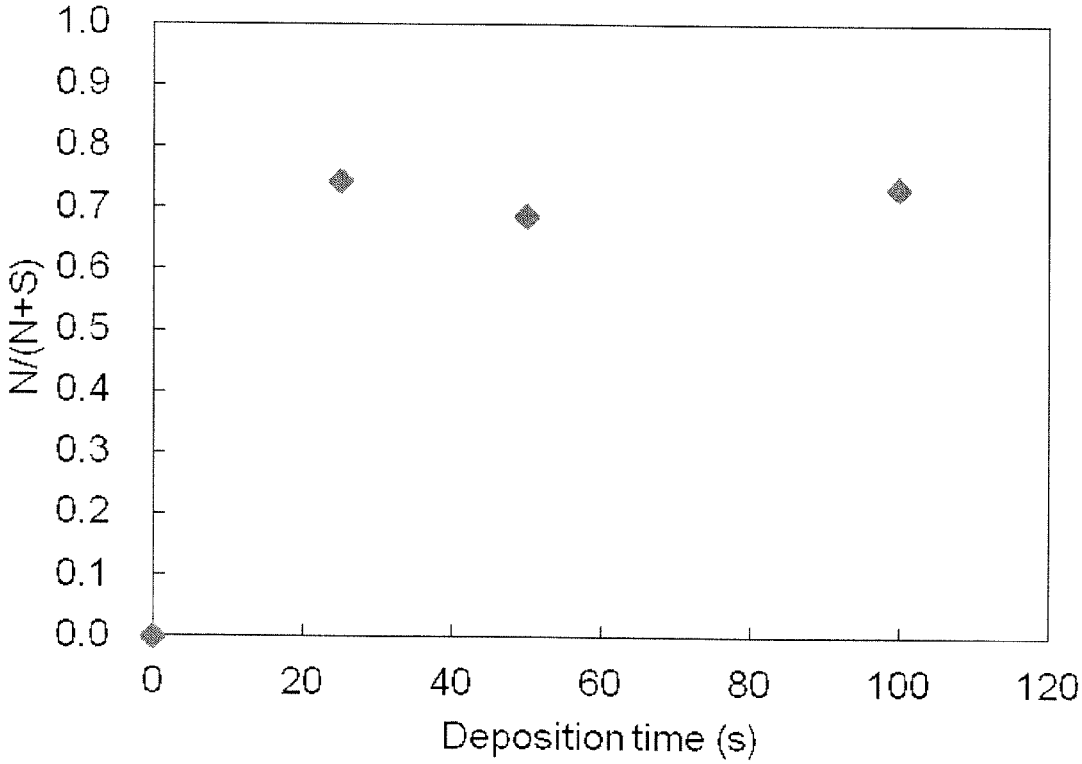
[図16]


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
N/(N+S)
0
1
2
3
4
5
6
Electrodes gap
対向電極間距離[mm]

[図17]

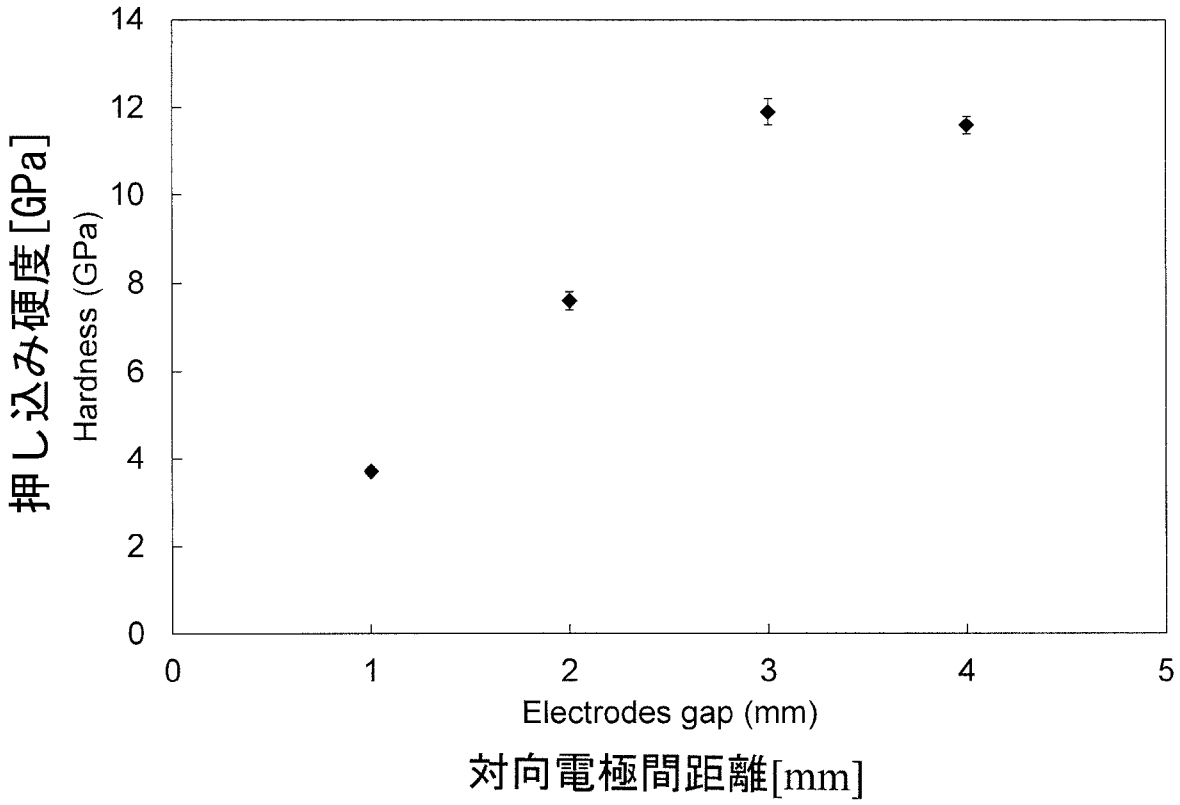


[図18]



成膜時間[s]

[図19]


押し込み硬度[GPa]
Hardness (GPa)
14
12
10
8
6
4
2
0
0
1
2
3
4
5
Electrodes gap (mm)
対向電極間距離[mm]

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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６３３１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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（ＩＰＣ））

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（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　４６６５ 塩谷　領大 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６