

小特集

マイクロプラズマ基礎から応用まで

7. マイクロプラズマによる細管内面コーティング

藤 山 寛

(長崎大学工学部)

Inside Coating of Narrow Tubes Using Microplasmas

FUJIYAMA Hiroshi

Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, Japan

(Received 9 February 2000)

Abstract

High rate plasma sputter-coating methods have been developed for ceramic coating on the inside surfaces of metallic tubes and for metallic coating on the inside surfaces of dielectric tubes. Coaxial Electron Cyclotron Resonance Plasma (CECRP) is useful for electrically insulated coating and Coaxial Magnetron Pulse Plasma (CMPP) for conductive coating. For adhesive sputter coating, it is required to generate micro plasmas in narrow spaces at low pressures of less than 10^{-3} Torr. Inside coating of tubes with 2 m in length or 6 mm ϕ in inner diameter was a great success with use of both methods.

Keywords :

electron cyclotron resonance plasma, magnetron pulsed plasma, coaxial plasma, sputtering, inside coating of narrow tube

7.1 はじめに

数百 Torr の高気圧マイクロプラズマを用いるプラズマディスプレイパネルとは対照的に、本稿で扱う細管内面コーティングでは 10^{-3} Torr 以下の低気圧プラズマを狭い空間内に発生させることが要求される。プラズマ体積に対する容器壁面積の比率が大きい点は両者に共通しているが、荷電粒子の壁への損失という点では後者の方がはるかに厳しいと言える。しかし低気圧下でプラズマを容易に磁化できる点では後者が有利である。

細管の内面にプラズマを用いて機能性薄膜をコーティングする研究は、筆者らのグループ以外にもこれまで様々な方法により試みられてきた。しかし、そのほとんどの研究がプラズマ CVD (化学的気相堆積: Chemical Vapor Deposition) 法によるものである。プラズマ CVD 法は反応性ガスをプラズマ化して基板上に薄膜を堆積さ

せる優れた方法であるが、利用できる材料ガスに制限があることと比較的高い気圧 (～数 Torr) でのプロセスであるため薄膜の密着性に問題がある。これに対してスパッタリング法を代表とするプラズマ PVD (物理的気相堆積: Physical Vapor Deposition) 法は、固体材料をそのまま薄膜化できる多様性と低気圧プロセスにより密着性に優れた薄膜が得られる点で実用性に富んでいる。

そこで、筆者らは狭い空間でプラズマを磁界によって効率よく閉じ込め、さらにプラズマ源を電磁力によって空間的に移動させる方法により、細管内面へのスパッタコーティングを試みた。本稿では、これまでの研究成果の概要と残された研究課題ならびに実用化の展望について述べる。

author's e-mail : plasma@net.nagasaki-u.ac.jp

7.2 長細管内面コーティング用マイクロプラズマ源の開発

細管内面プラズマコーティングにおいて線状固体ターゲットを用いるスパッタコーティング法では、少なくとも 10^{-3} Torr 以下の低気圧条件下で細管内に高密度プラズマを生成する必要がある、このためには気体放電を支配する Paschen の法則にいかに対応するかが重要である。すなわち、放電開始電圧に及ぼす（気圧 P ）×（ギャップ長 d ）の関係から放電開始電界を最小とする Pd の最適値が決まるため、短ギャップ低気圧下での放電プラズマ生成が困難となる。この困難に打ち克つためには、放電開始に至るまで初期電子を狭い空間内に閉じ込め、電離に必要なエネルギーまで加速することが不可欠である。そこで、筆者らは磁界を利用した電子サイクロトロン共鳴（ECR）効果とマグネトロン効果を利用したプラズマ生成法に着目した。

7.2.1 セラミックコーティング用走査ミラー磁界型同軸 ECR プラズマ源の開発[1-8]

著者らは短ギャップかつ低気圧下で放電可能な同軸型 ECR プラズマを用いた“走査磁界型同軸 ECR プラズマ”により金属細管の内面へコーティングする方法を提案した。マイクロ波を遠方に伝送してプラズマ生成に用いる場合、マイクロ波の遮断波長により伝送線を兼ねる細管の直径に制限が生じるが、筆者らは同軸（TEM）モードマイクロ波を用いることによってこの問題を解決

した。また本装置では多数の分割コイルを用いた外部磁界の制御により ECR 共鳴点を軸方向に移動してプラズマの生成位置を走査することに成功した。また、細管内面へのスパッタコーティングのために同軸中心電極に数百 V の負電圧を印加する。

Fig. 1 に 2 m 細管内面コーティング用に開発した走査ミラー磁界型同軸 ECR プラズマ装置の構成を示す。装置は(1)マイクロ波回路、(2)基板・ターゲットをおさめた真空チャンバおよび排気装置、(3)磁界配位を変化させるための PC 制御装置の 3 つの部分から構成されている。周波数 2.45 GHz, 最大出力 200 W の CW マイクロ波源を使用し、同軸ケーブルを用いて TEM モードで同軸電極へマイクロ波を伝送する。同軸電極は基板でもある内径 27 mm, 外径 34 mm, 長さ 2,300 mm の SUS 製細管とスパッタリングターゲットを兼ねる直径 3 mm, 長さ 2,300 mm のチタン製中心電極から構成されている。ターゲット電極には -500 V までのバイアス印加が可能である。円筒形真空チャンバ外側には外部印加磁界用のソレノイドコイルを 110 mm 間隔で 20 個設置した。各コイルの励磁電流は、パーソナルコンピュータを用いてパワー半導体素子（Insulated Gate Bipolar Transistor: IGBT）をスイッチングすることにより制御した。

さらに隣り合った 2 個のコイルを同時に励磁し順次走査するミラー磁界型にすると軸方向の電子損失が抑制されさらに 10^{-5} Torr 台の低気圧での動作が可能となっ

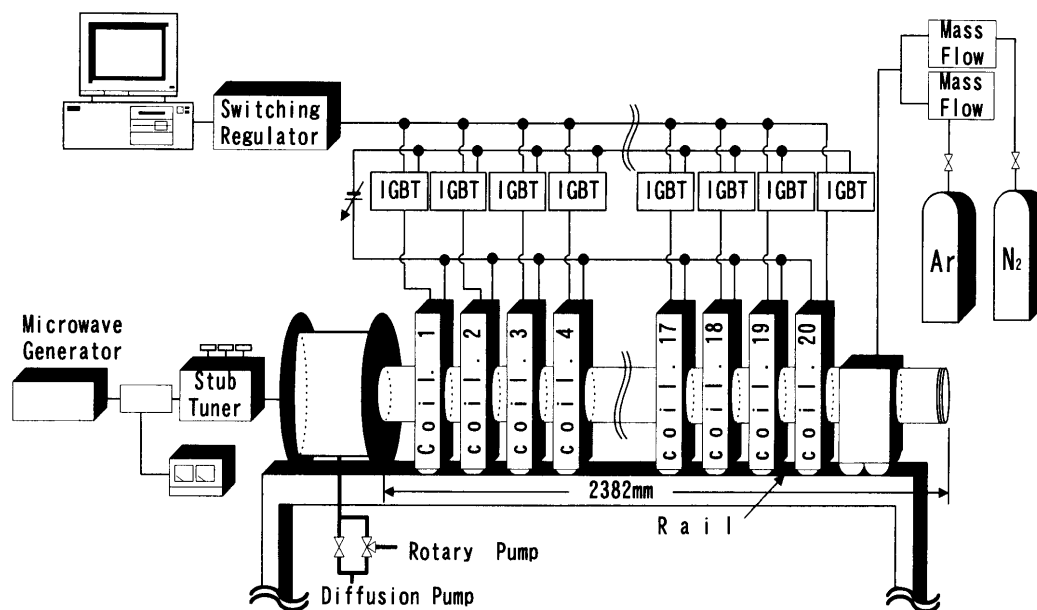


Fig.1 Coaxial ECR plasma reactor with scanning mirror-type magnetic field.

た. Fig. 2 に走査ミラー磁界配位の概念図, Fig. 3 に放電開始条件 (パッシェン (Paschen) 曲線) を示す. この実験では同軸型電極として内径 31 mm, 外径 34 mm, 長さ 480 mm のアルミニウム製パイプ基板と直径 5 mm, 長さ 500 mm のチタンターゲットを用いた. 走査ミラー磁界型 ECR プラズマ (Coil. [4,5] ●) は, コイル一個の ON-OFF による通常の ECR プラズマ (Coil. 4 ●) に比べ常時放電空間のどこかに ECR 共鳴点を有しているため, 軸方向へのプラズマ移動が 0.1 mTorr 以下の低気圧下でもスムーズに行われることがわかる. また気圧が高い場合 (Δ) には ECR ではなくマイクロ波プラズマがマイクロ波入射口付近に固定して生成されるため, 軸方向へのプラズマ走査はできない. さらに, ターゲット線を 3 mm と細くし, 最大磁束密度を上昇して 3 ないし 4 ヶ所の ECR 共鳴点が空間に存在する条件を作ると, マイクロ波入射口から 2 m 離れた場所で 10^{-6} Torr 台 (真空容器内) のプラズマ生成が観測された. 細管内の圧力がコンダクタンスにより真空容器内の圧力に比べて 1 桁高いと仮定しても, 10^{-5} Torr 台の超低気圧下でプラズマ生成が実現されていることになる. これは半径方向は ECR 閉じ込め, 軸方向はミラー磁界閉じ込めにより, 初期電子の損失が極めて低減された結果であると思われる.

本方法ではプラズマ生成にマイクロ波放電を用いているので, メタルコーティングはもとより金属細管内面へのセラミックコーティングや誘電体絶縁管内面へのメタルコーティングも可能である. Fig. 4 は内径 30 mm のアルミ管内面へのチタンコーティングの軸方向膜厚分布の例である. 最大磁束密度を変化させると 0 ~ 4 ヶ所の ECR 共鳴点ができるので, 結果としてプラズマ密度が大きく変化する. したがって均一コーティングには最適磁束密度を印加する必要がある. また, コイル間隔の微調整も必要である.

Fig. 5 は内径 25 mm のアルミ管内に内径 22 mm のガラス管を挿入した場合のパッシェン曲線で, 誘電体を挟むことにより気相のマイクロ波電界が強くなるという理論的予測を裏づける実験結果が得られている. これによりガラス細管内面へのチタンコーティングのみならず, アルゴン/窒素混合ガスによる反応性スパッタリングによる窒化チタン (TiN) セラミックコーティングが可能であることも実証された.

以下に細管内面コーティング用同軸型 ECR プラズマの長所を列挙してまとめとする.

- 1) 同軸モード (TEM mode) を用いると, マイクロ波の波長以下の細管内でもマイクロ波を伝送でき, 狭

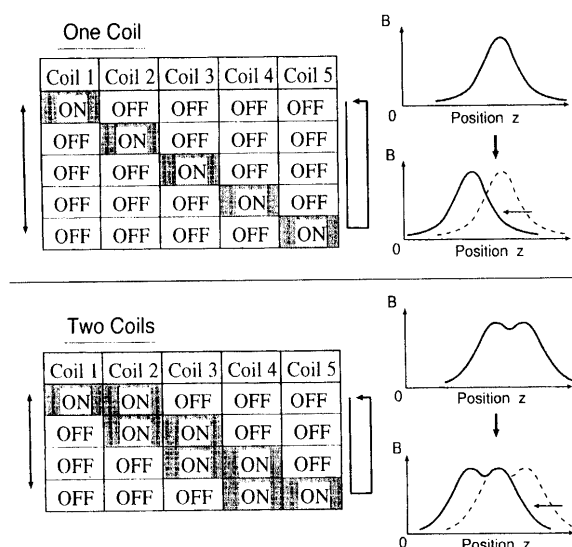


Fig. 2 Concept of scanning mirror-type magnetic field.

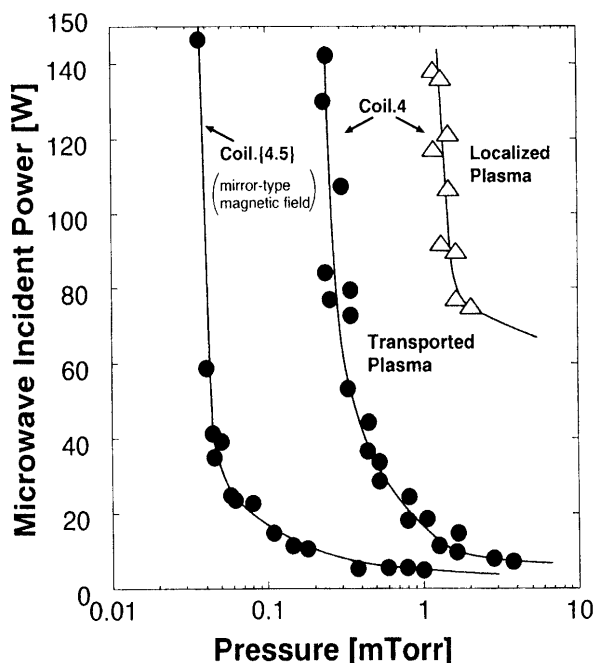


Fig. 3 Microwave incident power for discharge vs. operation pressure (Paschen curve).

い空間にプラズマを発生できる.

- 2) 理論的には 1 mm の短ギャップでも 10^{-3} Torr 以下の低気圧放電が可能である.
- 3) 負にバイアスした金属板やミラー磁界で軸方向の電子損失を防げば, 10^{-5} Torr 台の低気圧放電が可能である.
- 4) 印加磁界を軸方向に走査することによりプラズマを軸方向に輸送することができ, これを用いて軸方向に長い細管内面へのコーティングが可能である.

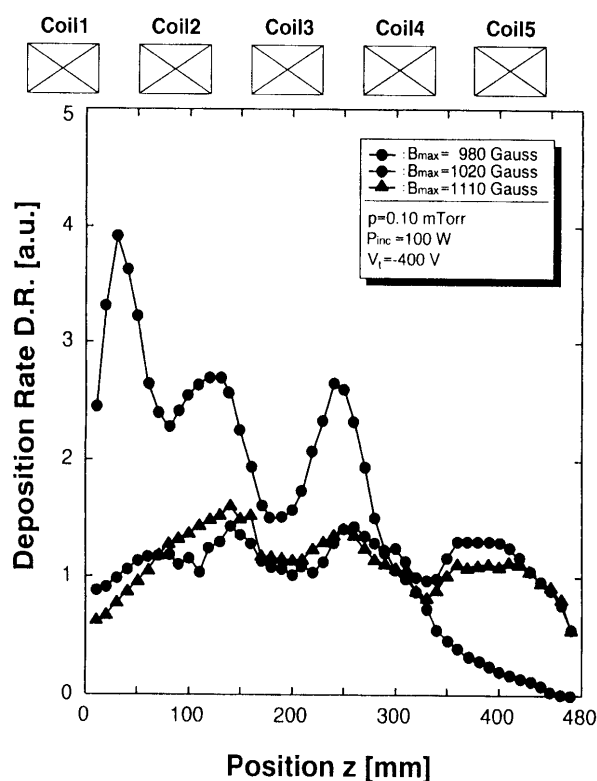


Fig.4 Example of axial profile of coating film thickness.

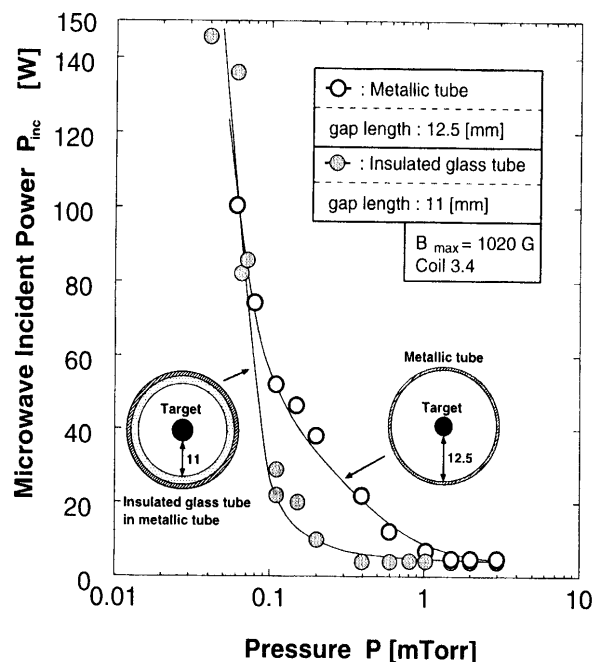


Fig.5 Discharge characteristics in insulated glass tube compared with that in metallic tube.

- 5) 金属細管内面のみならず誘電体（絶縁物）細管でもプラズマ生成が可能である。
- 6) 二重同軸型あるいは同軸マグネトロン放電と組み合わせることにより、細管内外への同時成膜が可能で

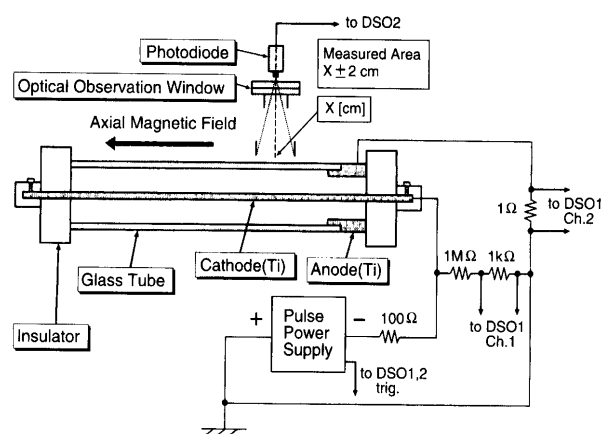


Fig.6 Coaxial magnetron pulsed plasma reactor.

ある。

7.2.2 メタルコーティング用同軸型マグネトロンパルスプラズマ源の開発[9-12]

次に、パルス放電と同軸型マグネトロン放電を併用した“同軸型マグネトロンパルスプラズマ（Coaxial Magnetron Pulsed Plasma: CMPP）”について説明する。本研究では、メートルサイズの長さミリサイズの径をもつ誘電体長細管を対象とし、マグネトロン放電による低気圧下での放電、繰り返しパルス放電による金属薄膜（Ti, W, Au 等）コーティングの長軸化を実現した。また、プラズマの運動をパッセン曲線や形成された薄膜の軸方向膜厚分布から検討した結果、時間とともに電気絶縁性のガラス管内面に導電性のチタン薄膜が形成され、それらが陽極の役割を果たしつつ軸方向に放電が進行していく「薄膜の陽極化効果」が発見された。

Fig. 6にCMPPを用いた細管内面コーティング装置の構成を示す。基板には内径6～8 mm、外径10 mm、長さ60 cm～1 mのピレックスガラス管を使用した。ターゲットは直径1～3 mm、長さ80 cm～120 cmの金属線を用い、内径6～8 mmの接地されたチタン製円筒陽極との間に負の高電圧繰り返しパルス印加し、さらに軸方向外部磁界によるマグネトロン効果を併用して、内径が6 mmという非常に細い細管内にプラズマを生成することに成功した。実験条件は、アルゴン気圧 $P = 30 \sim 100$ mTorr、外部磁束密度 $B = 850 \sim 1,050$ Gauss、パルス電圧 $V_p = -1.5 \sim -3.5$ kV、周波数 $f = 5$ kHz、パルス幅 $\tau = 2$ μ sec、成膜時間 $T = 30 \sim 300$ secである。得られた内面コート膜厚軸方向分布は、光吸収法を用いて測定した。

まず、アルゴンガスを用いた同軸マグネトロンパルス放電により、数mTorrの低気圧条件下でもプラズマが

生成できることを実証した。パルス放電の時間的推移は、放電開始、放電維持およびアフターグローの3領域に分類でき、繰り返しパルス放電における残留活性粒子の存在と外部磁界によるマグネトロン効果が放電開始を容易にしていることが明らかになった。放電開始領域では、低気圧下での最短放電ギャップでの放電が困難なため、より長い放電ギャップを自動的に選択して放電が生じ、その直後、 $J \times B$ 効果による軸方向への初期電子供給が起こり、プラズマの生成がアシストされ、広範囲なプラズマ分布が得られる。放電開始後は、プラズマの生成が容易となるため、放電維持領域ではプラズマ生成に必要な放電ギャップが短くなり、アノード側へとプラズマ生成位置の移動が起きる。また、プラズマの運動をパッシェン曲線やプラズマの発光計測ならびに形成された薄膜の軸方向膜厚分布から検討した結果、時間とともにガラス管内面に導電性のチタン薄膜が形成され、それらがアノードとなって放電が軸方向に進行していく「薄膜の陽極化効果」が実証された (Fig. 7)。

導電性薄膜の陽極化効果は絶縁物長軸細管を金属膜でコーティングする際に、その成膜距離の長軸化および軸方向膜厚分布の均一化に極めて有効である。導電性薄膜の陽極化効果による成膜距離の進展速度は、入力パワー(パルス電圧)、ターゲットのスパッタ率および抵抗率に依存する。このことを詳しく調べるためにターゲットとして、チタン、タングステン、金の3種類を用いて膜厚軸方向分布の成膜時間依存性を測定し、陽極化効果に及ぼす薄膜種の影響について調査した。成膜条件は、圧力 $P = 30$ mTorr, 磁束密度 $B = 1,050$ Gauss, パルス電圧 $V_p = -2.5$ kV, 周波数 $f = 1$ kHz, パルス幅 $\tau = 1$ μ s で成膜を行った。得られたサンプルの膜厚軸方向分布は光吸収法を用いて測定した。ただし、薄膜ごとに光の透過率が異なるため、膜厚を直接比較することはできない。また、各ターゲットのスパッタ率は Ti: 0.51, W: 0.57, Au: 2.40 (Ar^+ : 500 eV) であり、抵抗率は Ti: 47.0×10^{-8} Ωm , W: 5.50×10^{-8} Ωm , Au: 2.35×10^{-8} Ωm (293 K) である。成膜時間の経過に伴い、膜厚軸方向分布は軸方向への広がりが見られているが、成膜距離の進展速度には薄膜種による大きな差が確認された。各ターゲットごとの進展速度をまとめて Fig. 8 に示す。図においてスパッタ率が高く抵抗率が低いターゲットほど成膜距離の進展速度が速いことがわかる。陽極化効果が効力を発揮するためには、薄膜が一定値以上の導電性を有するまで成膜される必要がある。スパッタ率が高いほど短時間で陽極化効果が作用する膜厚に到達することができるので、

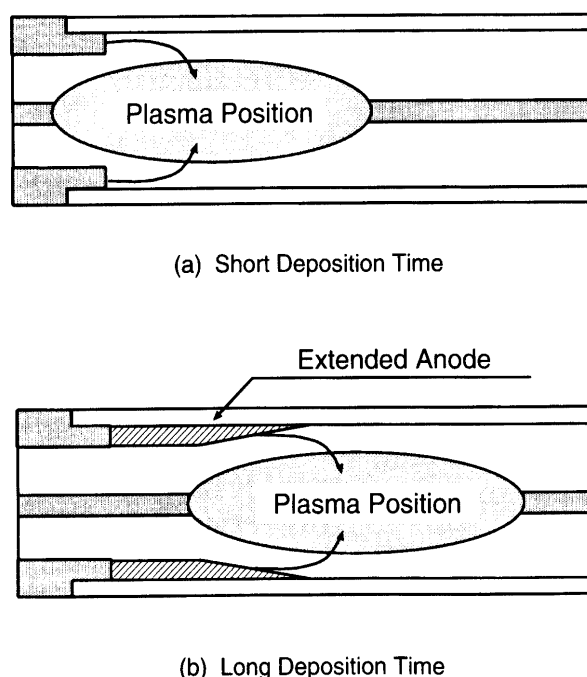


Fig. 7 Extended anode effect by coated conductive thin film.

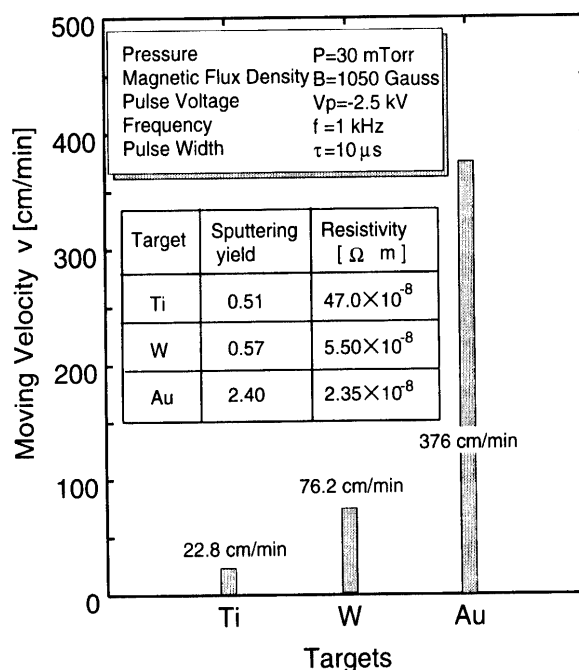


Fig. 8 Moving velocity of coated films for Ti, W and Au targets.

進展速度が速くなる。スパッタ率にほとんど差のない Ti と W に注目すると、ターゲットの抵抗率によっても進展速度に差が生じていることがわかる。これは、低い抵抗率をもつ良導電性薄膜は薄い膜厚でも十分な導電性を有するためと考えられる。そのため、スパッタ率が高く、抵抗率の低い Au ではアノードの伸びが速く、短時間で

広範囲にわたる均一コーティングが実現されたと考えられる。

次に入力パワー（パルス電圧）が、導電性薄膜の陽極化効果の特性に与える影響について調べるために、パルス電圧を変化させて成膜範囲の成膜時間依存性を測定した。陽極化効果による成膜距離の進展速度は、パルス電圧の増加に伴って速くなっていることがわかった。この理由として、入力パワーの増加によって放電電流（ターゲットのスパッタ量）が増加するため、絶縁管内面に形成される導電性薄膜の膜厚（抵抗率）は、短時間で導電性薄膜の陽極化効果が作用するレベルに達したものと考えられる。

上述の実験結果に基づき、外部制御パラメータ〔細管サイズ（内径、外径、長さ、材質）、ターゲットサイズ（外径）、陽極サイズ、動作気圧、外部印加磁界の磁束密度、印加電気入力（最大電圧、パルス幅、デューティ比）〕の最適化を図ることにより、内径8 mm－長さ1 mおよび内径6 mm－長さ60 cmのパイレックスガラス管内壁全面をチタン薄膜で均一にコーティングすることに成功した。

7.3 おわりに

筆者らは、1989年より長細管内面へのセラミック薄膜コーティングを目的とした研究を開始し、そのためのマイクロプラズマ源（四重極型ホロー陰極構造をもつ同軸マグネトロン放電プラズマ、同軸型 ECR プラズマ、二重同軸型 ECR プラズマ、走査磁界型同軸 ECR プラズマ、同軸型マグネトロンパルスプラズマなど）に関する種々の研究を行ってきた。これらの研究成果は、これまでに環状ドリル内外面への TiN 同時コーティング（1990年～1992年）、湯沸かし器の加熱細管へのセラミックコーティング（1989年～1991年）、微小重力下における沸騰現象研究用透明伝熱管（1993年～現在）、エアコンの熱伝達実験用透明伝熱管（1997年）、各種金型（1998年～現在）などに応用かつ利用されている。さらなる実用化のためにはより長軸均一密着コーティングが不可欠であるが、そのほかにも、基板の温度上昇による密着性の劣化、コーティング管の曲げに対する剥離、曲管への応用、実用材料への試験的成膜と膜質の耐久性、長時間動作の安定性、磁性体管内面コーティングなどの研究が今後さらに必要である。しかしながら、耐熱、耐摩耗、耐腐食の

観点から見てさほど要求が厳しくない管状部品を手始めに、コーティング製品ならびにコーティング装置を供給することは十分可能な段階となっている。

細管内面コーティングのニーズは、各種金型、自動車用部品、航空機用部品、宇宙推進機、原子力・火力・地熱発電用熱交換器、化学プラント、半導体ガス供給用清浄配管、医療用生体適合管（カテーテル、輸血パイプ）、海水淡水化プラント、暖房用熱水配管、ビル内上水道配管など幅広い工業分野と製品にわたる。さらなる応用展開が広がることを期待している。

本研究において、同軸 ECR プラズマに関する研究の一部は平成10～11年度科学研究費補助金（基盤研究(B)）、同軸マグネトロンパルスプラズマに関する研究の一部は平成8～10年度科学技術庁地域先端研究の委託を受けて行われたことを付記する。

参考文献

- [1] 重水哲郎, 大野哲靖, 藤山 寛: 電気学会論文誌 111 - A, 101 (1991).
- [2] M. Saigoh, N. Ohno and H. Fujiyama, Mater. Sci. Eng. A 139, 307 (1991).
- [3] T. Shigemizu, N. Ohno and H. Fujiyama, Mater. Sci. Eng. A 139, 312 (1991).
- [4] H. Fujiyama, H. Kawasaki, T. Fujiyama and S. Takagi, Surf. Coat. Technol. 59, 140 (1993).
- [5] E. Morisaki and H. Fujiyama, Surf. Coat. Technol. 98, 834 (1998).
- [6] 森崎英一郎, 長野哲平, 藤山 寛: 電気学会論文誌 A 12, 1207 (1997).
- [7] 藤山 寛: 応用物理 67, 63 (1998).
- [8] T. Nagano and H. Fujiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 4338 (1999).
- [9] H. Kawasaki, T. Nakashima and H. Fujiyama, Mater. Sci. Eng. A 140, 682 (1991).
- [10] H. Fujiyama, Y. Tokitsu, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, K. Miyake, H. Kuwahara and A. Doi, Surf. Coat. Technol. 98, 1467 (1998).
- [11] Y. Uchikawa, S. Sugimoto, K. Kuwahara, H. Fujiyama and H. Kuwahara, Thin Solid Films 112, 185 (1999).
- [12] S. Sugimoto, K. Kuwahara, H. Fujiyama and H. Kuwahara, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 4342 (1999).