

プラズマによるセラミックコーティング

土 居 陽

住友電気工業(株)研究開発本部 伊丹研究部 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号

(1984年9月3日 受理)

Ceramic Coating in a Glow Discharge Plasma

Akira DOI

Itami R & D Department, R & D Group, Sumitomo Electric Ind. Ltd,
1 Koya, Kita, Itami, Hyogo, 664

(Received September 3, 1984)

The plasma deposition technique has been developed for the synthesis of inorganic compounds such as Al_2O_3 , TiC , TiN , Si_3N_4 and else in the form of thin solid film.

Among many processes based upon the plasma deposition technique Ion Plating has already been industrialized for the hard ceramic coating on cemented carbide or high speed steel tool with TiC or TiN .

Plasma CVD is also developed to suit for such ceramic coating at moderate temperature and molybdenum parts for the first wall of the nuclear fusion testing devices, JT60, were TiC coated by the modified Plasma CVD process, named TP-CVD process.

Deposition of diamond or cubic boron nitride has been attempted by means of plasma CVD or Ion Beam Deposition process.

This paper describes asid processes and the characteristics of thin solid films.

1. 緒 言

プラズマを利用した Al_2O_3 , TiC , TiN , Si_3N_4 などの無機材料の合成や薄膜形成の研究が盛んに行なわれている。従来、高温高压の条件下でしか合成されなかったダイヤモンド、立方晶 BN のに於いても、プラズマ CVD、イオンビーム法などによる気相合成が盛んに研究されている。これらの材料は、硬さ、電気絶縁性、化学安定性などの優れた性質を有し、種々の基板上に比較的低温でコーティングできれば広範囲な応用が期待しうるものである。本稿では、主としてプラズマ CVD、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着などの表面被覆について説明し、これらの方法で得られた膜の特性について述べる。

2. プラズマの性質¹⁻⁴⁾

気体分子が電離状態におかれると、電子やイオンが生じる。電離気体内において、正電荷、負電荷の密度がほとんど等しい電気的中性状態がプラズマと呼ばれる。このプラズマ状態では化学的に活性となったイオンやラジ

カルが存在し、励起状態にあるので、反応が促進されたり、平衡熱力学では不可能と思われる反応も可能となる。このため、従来技術では容易に合成できなかった無機材料も生成可能となる。

プラズマ状態を知る物理量の1つとしてプラズマの温度がある。プラズマ中では電子やイオンが熱運動しているが、マクスウェル分布を仮定すると(電子の熱運動速度 V_e , 質量 m , ボルツマン定数 k とすると)電子温度 T_e は $\frac{1}{2}mV_e^2 = \frac{3}{2}k \cdot T_e$ で定義される。Fig. 1 に各種のプラズマ状態に於ける電子密度と電子温度との関係を示す。 T_e は又、次式でも示される。

$$T_e = C \frac{1}{\sqrt{K}} \cdot \frac{E}{P}$$

ここに、 C : 定数, K : 損失係数, E : 電界の強さ
 P : 圧力

即ち、電子温度は電離空間のガス圧力によって変化する。イオン温度を T_i , ガス温度を T_g とすると、低圧の電離気体においては、 $T_e \gg T_i > T_g$ の関係がある。この関係をアーク陽光柱について調べると、Fig. 2 が得られる。即ち、低圧の場合、 T_e は比較的lowく、 T_i のみ

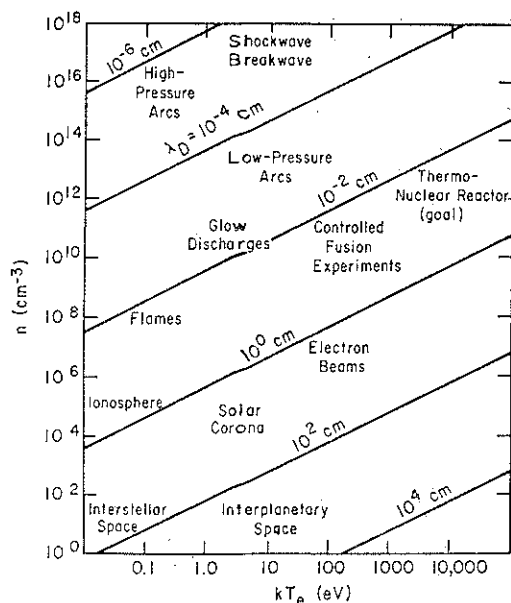


Fig. 1 Typical plasmas characterized by their electron energy and density.
 λD : Debye length

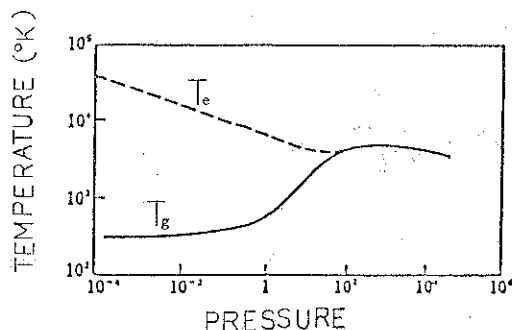


Fig. 2 Electron and gas temperature in plasma as a function of gas pressure

高くなる。このようなプラズマを低温プラズマ又は非平衡プラズマと呼んでいる。通常、プラズマを用いたセラミックコーティングでは、このような低温プラズマが用いられる。Fig. 1 の Glow Discharge の条件で得られるプラズマは低温プラズマである。

3. プラズマ気相蒸着法

3.1 イオンプレーティング法

イオンプレーティングは、金属蒸気をプラズマ化させて蒸発する方法である。

Fig. 3 に DC イオン化励起によるイオンプレーティング装置例を示す¹⁵⁾。この方法は、Ti を電子ビームで溶融蒸発させ、さらに DC プローブによるプラズマ中

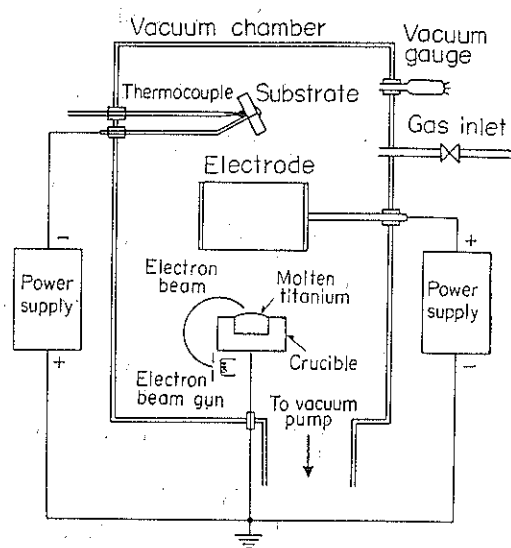


Fig. 3 Schematic diagram of the plating system.

でイオン化させ、 N_2 、 C_2H_2 を反応ガスとして導入し反応させ、被処理物上に TiC、TiN、又は Ti(CN) 等を被覆するもので 1977 年に切削工具に実用化された。

工具寿命の向上や加工能率の向上に大いに貢献したコーティング工具は、1960 年代終りに登場し、当初は CVD 法（化学蒸着法）がコーティング手法として用いられていた。CVD 法は、その処理温度が $1,000^\circ\text{C}$ と高いため、基材は超硬合金のみに限定されていた。しかしイオンプレーティング法はプラズマの化学反応促進効果により反応温度が 500°C 以下に下げられるため、 500°C 以上では焼鈍してしまう工具鋼にもコーティングが可能となった。

被覆層は、 $1\sim 8\mu\text{m}$ の TiC TiN、Ti(CN) が用いられる。Table 1 に、その実用制を示す。

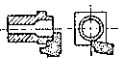
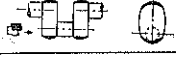
又超硬合金に Ti 化合物を被覆する手法としても利用されている。イオンプレーティング法は CVD 法にくらべ低温処理ができるため、被覆層と基材の界面に脆い相が発生せず、衝撃のかかる切削条件下では CVD コーティング工具より優れた性能を示す。Fig. 4 にこの例を示す。

本法の工具外の応用例として、装飾用、耐食用コーティングなどがある。特に、TiN は美しい金色を呈し、しかも金に比べ硬度が高く傷がつきにくいなどの利点があるため、時計枠などに用いられている。

3.2 プラズマ CVD 法

プラズマを用いた成膜技術は、1800 年代のプラズマ重合に起源を発つと思われる⁶⁾。特に近年、半導体製造プロセスとして、最近脚光を浴びている技術である。

Table 1 Results of field tests (Forming and Clamped tool)

Tool	Work	Cutting condition	Relative tool life (against H.S.S.)		
			3	6	(time)
Forming tool Work 	Plug	$V=70$ (m/min) $f=0.05$ (mm/rev) $d<1.0$ Wet	Gold Ace H.S.S.	 	1,920 P.C.S. (900 P.C.S.)
Forming tool 	(S25C)	$V=100$ (m/min) $f=0.3$ (mm/rev) $d=7$ (mm) Wet	Gold Ace H.S.S.	 	700 P.C.S. (300 P.C.S.)
Forming tool	Crank shaft (SF 50)	$V=20\sim30$ (m/min) $f=0.5\sim0.6$ (mm/rev) Wet	Gold Ace H.S.S. Nitriding	  ← Breakage	80 P.C.S. (40 P.C.S.) (150 P.C.S.)
Forming tool	Crank shaft (S55C)	$V=10$ (m/min) $f=0.7$ (mm/rev) Wet	Gold Ace H.S.S.	 	
Circular tool $\phi 55 \times \phi 2$	Shaft (SCM 21)	$V=36$ (m/min)	Gold Ace H.S.S.	 	220 P.C.S. (80 P.C.S.)
Grooving tool	(S12C)	$V=35$ (m/min) $f=0.05$ (mm/rev) $d=3$ (mm)	Gold Ace H.S.S.	 	9,000~12,000 P.C.S. (1,200 P.C.S.)
Throw-away insert (SNPA 432)	Crank shaft (SCM 3, H _B 250) 	$V=45$ (m/min) $f=0.14$ (mm/rev) $d=5\sim10$ (mm)	Gold Ace H.S.S. Coating { A B	  ← Breakage ← Breakage	12~20 P.C.S. (2~3 P.C.S.) (2~3 P.C.S.) (5 P.C.S.)

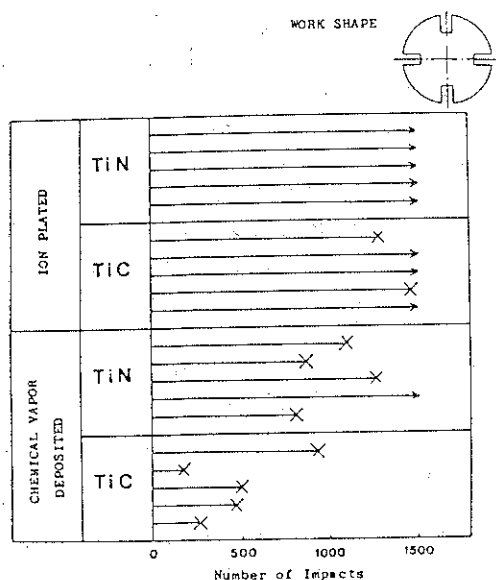


Fig. 4 Number of impacts in the interrupted turning tests: work material, JIS-SCM 3 (BHN 240-250); tool, $\phi 5$, $\phi 6$, 5, 6, 15, 15, 0.8 mm; speed, 100 m min^{-1} ; feed, $0.156 \text{ mm/rev}^{-1}$; depth, 2 mm. The criterion for tool failure was chipping.

プラズマ CVD は低温プラズマを用いた化学反応の一種であって、二種類もしくはそれ以上の気体を反応させるものである。半導体分野では、MOS IC のパッシベーション膜として窒化シリコン膜、薄膜太陽電池として

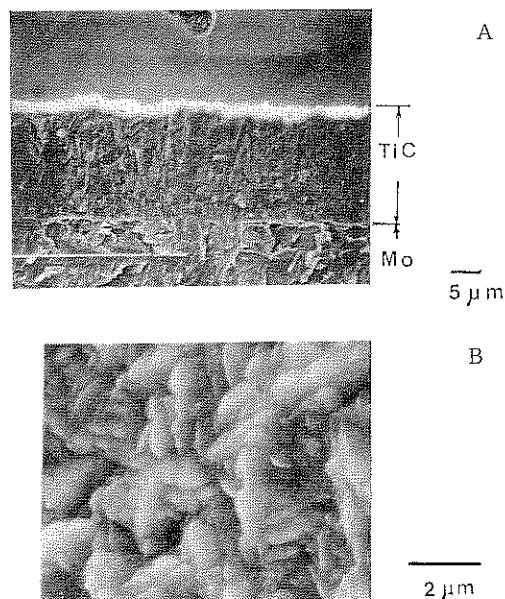


Fig. 5 SEM photographs of a plasma assisted chemical vapor deposited TiC film.

A) SEM photo. of surface of TiC film
B) SEM photo. of fracture of TiC film

アルファスシリコン膜などが作成されている。

プラズマ CVD 法を他の蒸着法、たとえば、スパッタリングなどの物理蒸着法と比較すると、まわり込み、附着強度などに優れ、従来の CVD 法に比べ低温化ができるなどの利点をもつ。

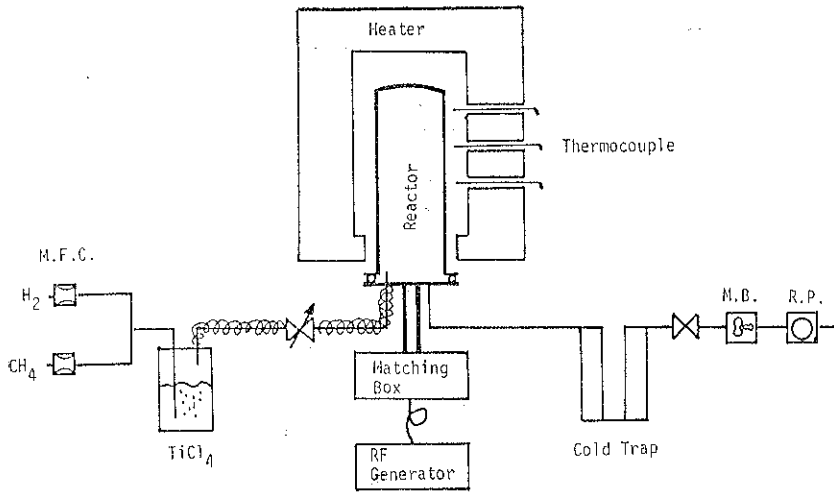
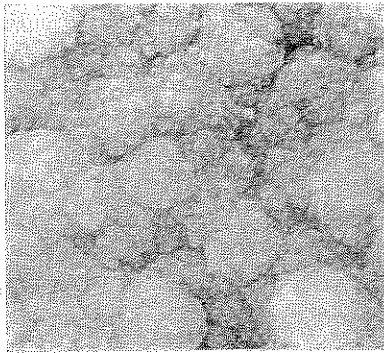
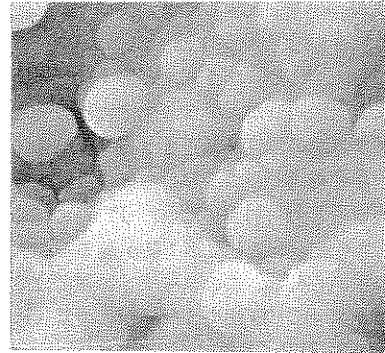


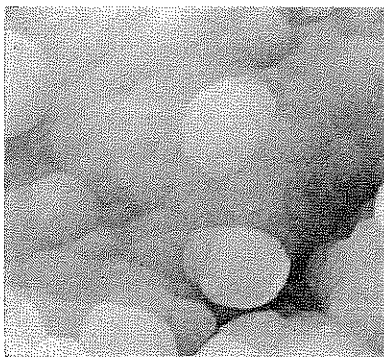
Fig. 6 Apparatus of Plasma-CVD



(A) 400 °C



(B) 500 °C



(C) 600 °C

Fig. 7 SEM Photos for the fracture surface of alumina film deposited on Mo at 400°, 500° and 600°C, respectively.

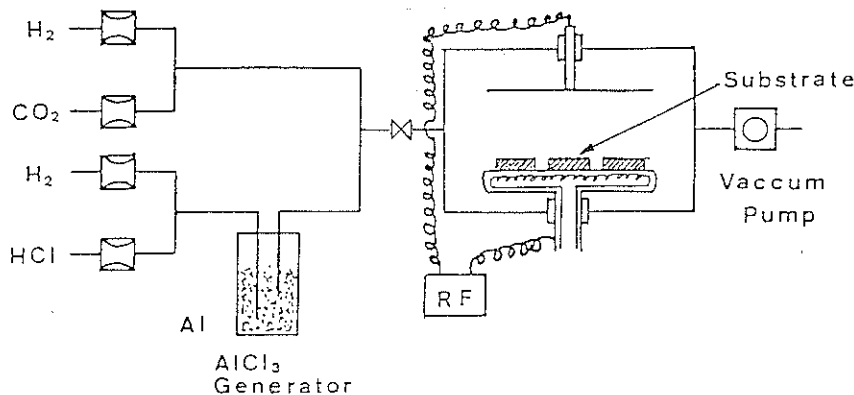


Fig. 8 Fig.8 Schematic figure of the CVD assembly for the alumina coating

次にこのプラズマ CVD 法で作成した膜の応用例, 特性等について述べる。

i) プラズマ CVD 法による TiC 膜

プラズマを用いて 400~500°C の低温で CVD 法によって Ni 基板上に TiC を被覆した例がある⁷⁾。又, 実用例として, 核融合炉 JT 60 第1壁への TiC コーティングがある⁸⁾。核融合炉ではプラズマと第1壁との相互作用により第1壁表面物質が, プラズマ中に不純物として混入して, プラズマの温度を低下させる。これを防ぐためには低原子番号材料でかつ, 照射損傷の少ないセラミックスを表面被覆した材料が選ばれ, JT 60 では Mo 基体上に TiC コーティングした第1壁が熱負荷の大きい主要な部分に用いられる。このコーティングには筆者等が開発したプラズマ CVD 法を3次元形状の基体へ成膜が可能とした手法 (TP-CVD と称す) が採用された。

Fig. 5 に Mo 基体上に被覆した TiC 膜を示す。又, TP-CVD 装置の概略図を Fig. 6 に示した。13.56 MHz の高周波で発生したプラズマ雰囲気中へ TiCl_4 , CH_4 , H_2 の混合ガスを導入し, 900°C の温度下で8時間の処理により約 20 μm の TiC が得られている。この TiC は, Auger 電子分光法 (AES) 及び X 線光電子分光法 (ESCA) による解析の結果, $\text{TiCo}_{0.7}$ の組成のものであることがわかっている。

Mo 基体上に TiC コーティングする場合, 従来の CVD 法では蒸着温度が通常 1,000°C であって, Mo の再結晶温度 940°C よりも高いため, Mo の強度低下があって適用は困難であった。又, 500°C 以下の低温で TiC がコーティングできるスパッタリング, イオンプレーティングに比較し, プラズマ CVD 法は, 生産性膜の密着性がよく, 成膜上の指向性が少ないなどの利点をもっている。

ii) プラズマ CVD 法による Al_2O_3 膜

Table 2 Deposition condition for alumina film

Substrate		Mo Inconel 625
Plasma Generator		RF 13.56 MHz
Condition	Source Gas	H_2 , AlCl_3 , CO_2
	Temp.	400—850°C
	Pressure	2.5×10^{-2} Pa
	RF Power	200W

半導体材料として Al_2O_3 膜は絶縁膜, 又耐摩性, 耐熱性に優れるため工具材料としても広く用いられている。 Al_2O_3 膜は, CVD, MOCVD⁹⁾ (有機化合物を用いた CVD) などで作成されるほか, ARE¹⁰⁾, グロー放電¹¹⁾ などを用いて得られている。

Fig. 7 に 400°C—600°C で, 13.56 MHz の高周波プラズマ中で, AlCl_3 , H_2 , CO_2 雰囲気中で得られた Al_2O_3 膜の表面状態を示す¹²⁾。又, Fig. 8, Table 2 に反応装置及び反応条件を示した。400°C 以下で基体との密着性の十分なものは得られないようである。クラスター状粒子は析出温度とともに大きくなっており, X 線回折ではいずれもアモルファスとなっている。600°C で得られた膜を ESCA で解析した結果を Fig. 9 に示した。 Al_2O_3 の 2P 軌道の結合エネルギー 75 eV の X 線光電子スペクトルが得られており, Al_2O_3 であることが確認される。Fig. 10 に Al_2O_3 膜の析出温度と絶縁破壊電圧の関係を示しており, CVD 法で得られた膜とほぼ同様の値のものが得られている。

iii) プラズマ CVD 法によるダイヤモンド膜および i-C 膜

最近, 低圧領域においてダイヤモンド合成の研究が盛んに行なわれている。例えば, イオンビーム法¹²⁾, ス

パッタ法¹³⁾、イオン化蒸着法^{14,15)}や、プラズマ CVD 法^{16,17)}などである。プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成装置について簡単に述べる。プラズマ CVD 法では主として、そのプログラマ発生源としてマイクロ波 (2.45 GHz) や高周波 (13.56 MHz) を用いる方法などがある。マイクロ波の利点は 10^{-5} ~数 10 Torr と比較的

高い圧力範囲にわたり安定してプラズマを発生させるほか、電子温度が高く (1~10 eV)、高電離効率のプラズマを容易につくることができる。このプラズマ中へ H_2 と CH_4 の混合ガスを通過させることにより、いわゆる i-C 膜やダイヤモンドの粒子ないし膜を基板上に生成させることができる。

Fig. 11 にプラズマ CVD 装置 (13.56 MHz) の 1 例を示す。本方式で Si ウェハ上にコーティングした断面の SEM 写真を Fig. 12 に示す¹⁸⁾。得られた膜は、非常に微粒な結晶粒子からできていると思われる。Fig. 12 に

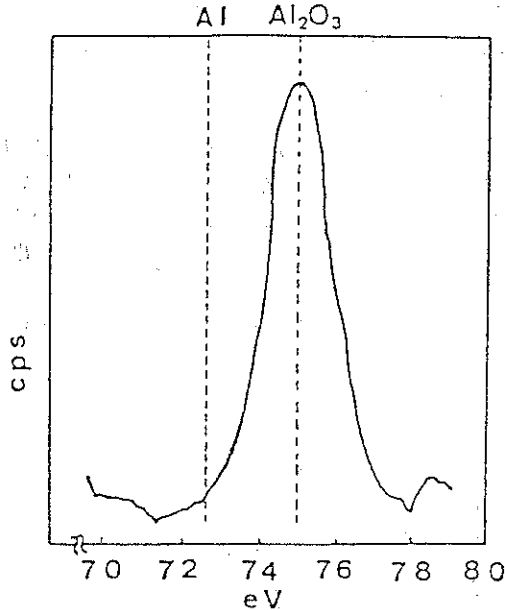


Fig. 9 Al(2p) spectrum from alumina film deposited at 600 C on Mo

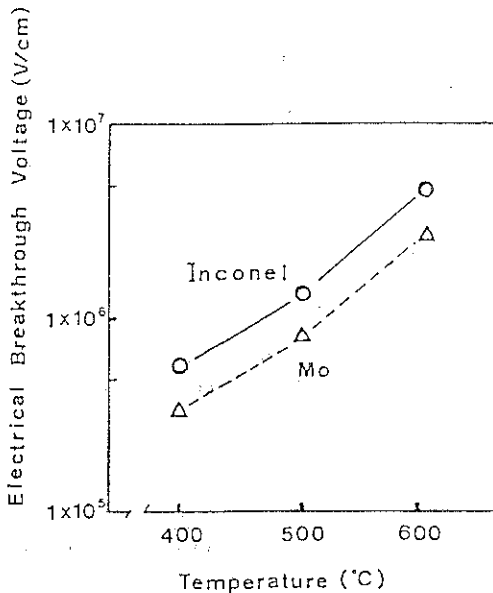


Fig. 10 Effect of deposition temperature on electrical break through voltage

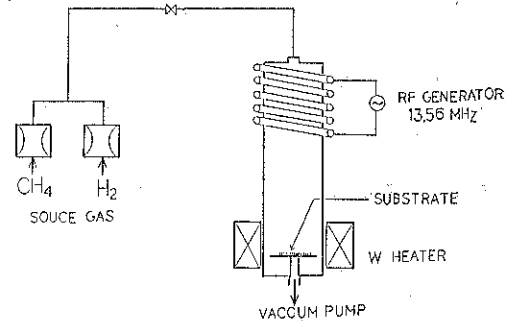
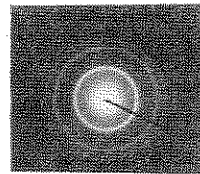


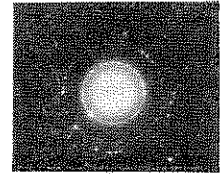
Fig. 11 Schematic figure of the assembly for i-carbon coating

Transmitted Patterns



$$a = 3.582 \text{ \AA}$$

(a) Carbon film



$$a = 3.567 \text{ \AA}$$

(b) Diamond powder

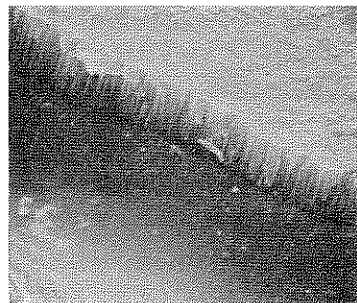


Fig. 12 a) SEM photograph of deposited carbon film

b) Electrom Diffraction Patterns for Vapour Deposited carbon film and High Pressure Synthesized Diamond Powder

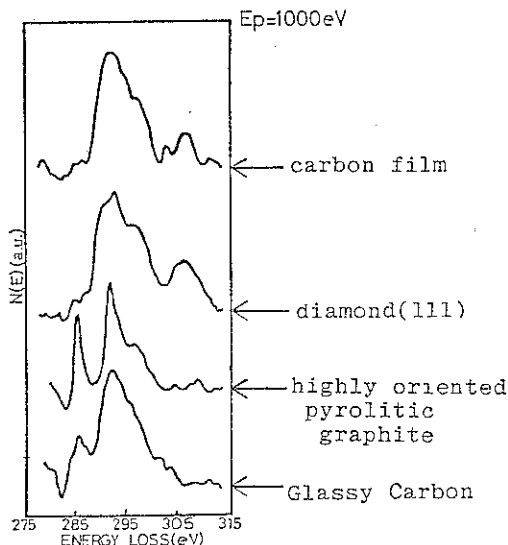


Fig. 13 Energy loss spectra due to the excitation of C(1s) electron

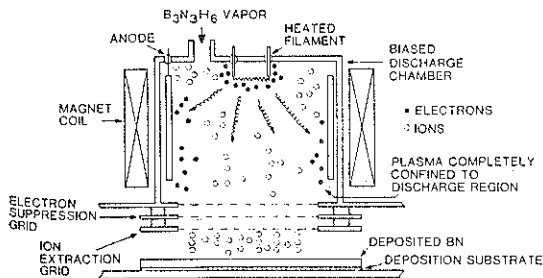


Fig. 14 Ion source configuration used to deposit BN

示すように反射電子回折 (RED) を行ったら、合成ダイヤモンド粉末の回折像に類似した回折像が得られ、格子定数が合成ダイヤモンドに近い $3.589 \text{ \AA}$ のものが得られている。次にこのカーボン膜をダイヤモンドやグラファイトなどと低速電子線エネルギー損失分光 (LEELS) で比較すれば、カーボン膜はアモルファス状となっているが、ダイヤモンドと類似の特性を示す可能性を示している。これを Fig. 13 に示す。

iv) BN 膜

BN は、通常の焼結法で得られる染らかい六方晶型のほか、高温高压で合成される立方晶型がある。高い絶縁性、熱伝導率、耐薬品性などを持ち、機能材料として注目されている。一方、立方晶型はダイヤモンドに次ぐ硬度をもつため、工具材料としての価値も高い。近年、CVD²⁰⁾やプラズマ CVD²¹⁾、ARE²²⁾ によって、六方晶やアモルファス状の BN が得られるという報告もある。

3.3 イオンビーム蒸着法

イオン発生源を用いて原料ガスを放電分解且つイオン化励起させ、それを電界によりビーム状に引出して蒸着室に置かれた基材にぶつけて蒸着膜を形成させる方法である。i-C やダイヤモンド状薄膜の形成に応用されている。また立方晶 BN 膜の形成にも利用された例がある²²⁻²⁴⁾。Fig. 14 に示すのはその一例で、ボラジンをカウフマン型イオン源で分解イオン化励起させ蒸着させる方式である。X線回折で CBN の存在を確認している。

4. 結 言

気相プラズマの利用により従来では高温あるいは高压が必要であった高融点無機物質の合成も比較的に扱い易い条件下で行えることがわかってきた。また従来の技術では得られない結晶構造を有する無機物質も合成出来る。応用は主として金属基材への表面被覆であるが、今後はポリマー基材への表面被覆、砥粒状粉末の合成にも実用化が進むものと思われる。

文 献

- 1) R. F. Baddour and R. S. Timmins: The Application of Plasmas to Chemical Pvec. cessing, 8 (1967) Rergamon Press.
- 2) B. Chapman: Glow Discharge Processes (1980), John Wiley & Sous.
- 3) 松木 修: 表面科学第 3 (1982) 2.
- 4) J. R. Hollahan, A. T. Bell: Techniques and Applications of Plasma Chemistry wiley-Interscience, New York (1974) 2.
- 5) 土居, 土井: 金属学会報 22, (1), (1983) 8.
- 6) Thenard, A: Compt. Reud 78 (1874) 219.
- 7) N. J. Archer: Thin Solid Films 80 (1981) 221.
- 8) N. Fujimori et. al.: Thin Solid Films 118 (1984) 5.
- 9) たとえば: J. A. Aboof: J. Electrochon, Soc., 114 (1967), 949.
- 10) R. F. Bunshar and R. J. Schramm, Thin Solid Films, 40 (1977) 211.
- 11) H. Kato and Y. Koga, J. Electrochemical Soc., 118 (1971) 1619.
- 12) E. G. Sepencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansolone: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118.
- 13) J. Zelez: J. Vac. Sci & Technol. A1 (1983) 305.
- 14) 鄭 海寿, 毛利敏男, 難波義捷: 真空 26 (1983) 622.
- 15) To Mori and Y. Nanba: J. Appl. Phys. 55 (1984) 3276.
- 16) S. Matsumotu, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Japan. J. Appl. Phys. 21 (1981) L 183.
- 17) 瀬高信雄, 松本精一郎, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: 応用物理 52 (1983) 29.
- 18) A. Doi et al: Proceedings of the International

- Ion Engineering Congress-ISIAT '83 & IPAT '83, Kyoto (1983) 1137.
- 19) S. Motojima, Y. Tamura and K. Sugiyama: Thin Solid Films **88** (1982) 269.
- 20) たとえば S. B. Hyder and T. O. Yip: J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 1721.
- 21) たとえば, A. J. Noreika and M. H. Francombe: J. Vac. Sci. & Technol **6** (1969) 722.
- 22) M. Sata and F. Fujimoto: Japan, J. Appl. Phys., **22** (1983) L 171.
- 23) 佐藤 守, 藤本文範: 応用物理 **53** (1984) 195.
- 24) S. Shanfield and R. Wolfen: J. Vac. Sci., Technol. A1 (1983) 323.

テキスト在庫のお知らせ

第2回表面科学セミナーテキスト「セラミックス表面・界面の基礎と応用」

B 5 判 202 頁 5,000 円 (送料込)

第3回表面科学セミナーテキスト「機能表面とセンサー」

B 5 判 157 頁 5,000 円 (送料込)

第4回表面科学セミナーテキスト「光と表面」

B 5 判 211 頁 5,000 円 (送料込)

第1回表面科学基礎講座テキスト 「表面分析法」(Ⅰ)

B 5 判 111 頁 5,000 円 (送料込)

第2回表面科学基礎講座テキスト 「表面分析法」(Ⅱ)

B 5 判 136 頁 5,000 円 (送料込)

第3回表面科学基礎講座テキスト 表面分析の基礎と応用

B 5 判 120 頁 5,000 円 (送料込)

第1回表面科学シンポジウムテキスト

「光と音による固体表面・界面のキャラクタリゼーション」

B 5 判 63 頁 3,000 円 (送料込)

第1回表面科学討論会 講演要旨集

B 5 判 34 頁 1,200 円 (送料込)

第2回表面科学討論会 講演要旨集

B 5 判 51 頁 1,200 円 (送料込)

第3回表面科学討論会 講演要旨集

B 5 判 53 頁 2,000 円 (送料込)

第4回表面科学討論会 講演要旨集

B 5 判 72 頁 2,000 円 (送料込)

略語集 (Ⅰ)~(Ⅲ) 別刷

B 5 判 20 頁 500 円 (送料込)

※購入申込先 日本表面科学会 〒113 東京都文京区向丘 1-20-8 木屋ビル

Tel. 03-812-0266; 振替口座 東京 6-84613 番 (切手による申し込み可)